JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 122

1929

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 122

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes, viertes, fünftes und sechstes Heft

(Mai 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Anorg.-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

E. Grünert: Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle. Mit 47 Figuren 1

Mitteilung aus dem Organ.-chem Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen . 121

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts am Ural.

J. Postowsky u. B. Lugowkin: Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper 141

Mitteilungen aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg. Nr. 8.

Max Trautz und Sergius Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid–Sulfat-Reaktion. Mit 8 Figuren . . . 147

S. Haeckel (Mannheim): Über räumliche Modelle der aromatischen Körper und Deutung von Isomerien. Mit 12 Figuren und 23 Bildern 182

Siebentes, achtes und neuntes Heft

(Juni 1929)

Seite

Mitteilung aus der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

K. H. Bauer und O. Bähr: Oxydation von einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit Benzopersäure 201

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

Hans Lindemann und Schetschko Romanoff: Ringschlüsse bei Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone 214

Hans Lindemann und Hans Cissée: Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen, II 232

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen und Paul Hacker: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 10. Abhandlung: Zur Konstitution der aktiven Caryophyllene 261

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Zur Kenntnis der α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure . . 285

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juli 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und K. Fehrenbach: Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-1,3,4 289

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland.

G. Komppa: Untersuchungen in der Thionaphthengruppe 319

W. Treff und H. Wittrisch: Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl 332

Mitteilung aus den Laboratorien für technische und für theoretische Chemie der Universität Genf.

P. Ferrero und M. Fehlmann: Chlorierung von Naphthalin in Lösung 340

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg.

R. Stollé und W. Reichert: Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin) 344

H. Mark (Ludwigshafen a. Rh.): Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper 349

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) 350

Autorenregister 351

Sachregister 354

Formelregister 361

JUN 19 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 122 · HEFT 1–6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Anorg.-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

E. Grünert, Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle. Mit 47 Figuren 1

Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Bertil Englund, Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen 121

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts am Ural.

J. Postowsky u. B. Lugowkin, Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper . . . 141

Mitteilungen aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg. Nr. 8.

Max Trautz und Sergius Pakschwer, Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion. Mit 8 Figuren 147

S. Haeckel (Mannheim), Über räumliche Modelle der aromatischen Körper und Deutung von Isomerien. Mit 12 Figuren und 23 Bildern . . 182

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Anorg.-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle

Von **E. Grünert**

Mit 47 Figuren

(Eingegangen am 5. Januar 1929)

Einleitung.

Der Schwefelgehalt der Kohle setzt sich zusammen aus organischen Schwefelverbindungen und anorganischem Schwefel. Letzterer ist zumeist zum allergrößten Teile in Form von Pyrit in der Kohle vorhanden, daneben findet sich Sulfatschwefel. Bei der trockenen Destillation entweicht nun ein Teil des Schwefels und geht als Schwefelwasserstoff in das anfallende Gas über, ein geringer Teil findet sich im Teer wieder. Der im Koks verbleibende Anteil kann auch bei hohen Temperaturen aus diesem nicht vollständig ausgetrieben werden.

Dieser Gehalt an Schwefel im Koks ist der Technik durchaus unerwünscht, und seine Entfernung aus ihm ist ein wichtiges Problem. Zur Erreichung dieses Zieles ist bereits eine große Reihe mehr oder minder gangbarer Wege vorgeschlagen und beschritten worden. Zumeist versucht man durch geeignete Führung des Destillationsprozesses einen Minimalgehalt des Schwefels im Koks zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, daß die Rolle, die der organische sowie der Pyritschwefel der Kohle bei ihrer trockenen Destillation spielen, bekannt ist.

Die analytische Unterscheidung der verschiedenen Formen des in der Kohle vorhandenen Schwefels ist erst in der neueren Zeit ernstlich angestrebt worden, und zwar mit Erfolg vor allem von Powell.[1]) Daher konnten auch die speziellen Fragen

[1]) Journ. of Ind. and Engin. Chem. **12**, 887 (1920).

über das Verhalten des Schwefels bei der Verkokung erst neuerdings systematisch angegriffen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen seien im folgenden kurz zusammengefaßt.

A. Powell[1]) konnte feststellen, daß der Pyritschwefel oberhalb 500° zum Teil in organisch gebundenen Schwefel übergeht und dann als solcher im Koks verbleiben kann. Der andere Teil des Pyritschwefels bildet mit den wasserstoffreichen, organischen Anteilen der Kohle Schwefelwasserstoff.

Foerster und Geissler[2]) kommen zu dem gleichen Ergebnis, vermuten aber, daß der Übergang von Pyritschwefel in organisch gebundenen Schwefel nicht direkt vor sich geht. Sie stellten fest, daß der Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Pyritschwefel und auch auf organischen Schwefel entsteht und nehmen an, daß der Pyitschwefel durch den aus der Kohle freiwerdenden Wasserdampf und Wasserstoff ganz in Schwefelwasserstoff übergeht, und daß dieser nun sekundär mit der Kohle unter Schwefelbindung in Reaktion tritt.

Inzwischen konnte Wibaut[3]) zeigen, daß elementarer Schwefel in der Tat von amorpher Kohle über 500° direkt aufgenommen werden kann, und daß dieser Schwefel noch bei 1000° zum großen Teile in der Kohle verbleibt. Es ist interessant, daß schon Berzelius dieses Verhalten zwischen Schwefel und Kohle gekannt hat.

Es war also zu erwarten, daß der erfahrungsgemäß oberhalb 450° in elementarer Form aus reinem Pyrit entweichende Schwefel in gleicher Weise mit der Kohle reagieren würde. Es stand nun noch die Frage offen, wie dieser Vorgang mit dem der Einwirkung des Wasserdampfes auf Pyrit bei der Destillation der Kohle zusammenwirkt.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse, bei denen gleichzeitig mehrere Körper aufeinander wirken — Pyrit, Schwefel, Kohle, Wasserdampf —, noch dazu bei verschiedenen Temperaturen, schien es wünschenswert, zunächst über die hier auftretenden Einzelvorgänge genaue Kenntnis zu erhalten.

---

[1]) Journ. of Ind. and Eng. Chem. 2, 11, 1969 (1922).
[2]) Z. f. angew. Chem. 35, 193 (1922).
[3]) Rec. de Trav. Chim. des Pays-Bas. 91, 153 (1922).

Als solche kommen hauptsächlich in Betracht:

1. Der Zerfall des Pyrits in Schwefeleisen bzw. Pyrrhotit und elementaren Schwefel.
2. Die Polymerisation des freien Schwefels.
3. Die Reaktion zwischen Schwefel und amorpher Kohle.
4. Die Hydrolyse des Schwefels.
5. Die Hydrolyse des Pyrits.
6. Der Wassergasprozeß.

Zu 1. Verschiedene Forscher geben allgemein an, daß die Zersetzung bei 500° beginnt und bei 700° zu Ende ist. E. T. Allen[1]) stellte fest, daß es sich bei der Schwefelabgabe des Pyrits um einen umkehrbaren Vorgang handelt, und er ermittelte dessen Gleichgewichtsdruck.

Zu 2. Die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels sind von Preuner und Schupp[2]) eingehend studiert worden. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß nur drei verschiedene Stufen der Polymerisation bestehen, nämlich S_8, S_6 und S_2, und sie haben für die Gleichgewichte:

$$3S_8 \rightleftharpoons 4S_6 \quad (1) \quad \text{und} \quad S_6 \rightleftharpoons 3S_2 \quad (2)$$

die Konstanten bis 850° hinauf ermittelt.

Nun ist zwar aus dem Gange der Gleichgewichtskonstanten ohne weiteres die Richtung der Gleichgewichtsänderung mit wechselnder Temperatur zu erkennen. Einen übersichtlichen Einblick in die Verhältnisse — zumal es sich hier um zwei nebeneinander bestehende und voneinander abhängige Gleichgewichte handelt — gestattet aber nur das Kurvenbild. Ein solches wurde in folgendem aufgestellt (vgl. Fig. 1), wobei von Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Schwefels (445°) der Gesamtdruck 1 atm zugrunde gelegt wurde, während unterhalb dieser Temperatur der Gesamtdruck dem jeweiligen Dampfdrucke des Schwefels gleichgesetzt wurde.

Preuner und Schupp berechneten ferner mit Hilfe der van't Hoffschen Reaktionsisochore die Wärmetönung der einzelnen Reaktionen.

Die weitere Dissoziation von S_2-Molekeln in S-Atome ist nach Nernst[3]) erst bei 2000° beträchtlich, bei 1000° und

[1]) Z. f. anorg. Chem. **76**, 238 (1912).
[2]) Z. f. phys. Chem. **68**, 129 (1909).
[3]) Z. f. Elektrochem. **29**, 622 (1903).

Atmosphärendruck sind nur Spuren von freien S-Atomen zu vermuten.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit finden sich in der Literatur keine Angaben. Es scheint allgemein stillschweigend angenommen worden zu sein, daß sich die Dissoziationsgleichgewichte oberhalb des Siedepunktes des Schwefels mit sehr großer Geschwindigkeit einstellen.

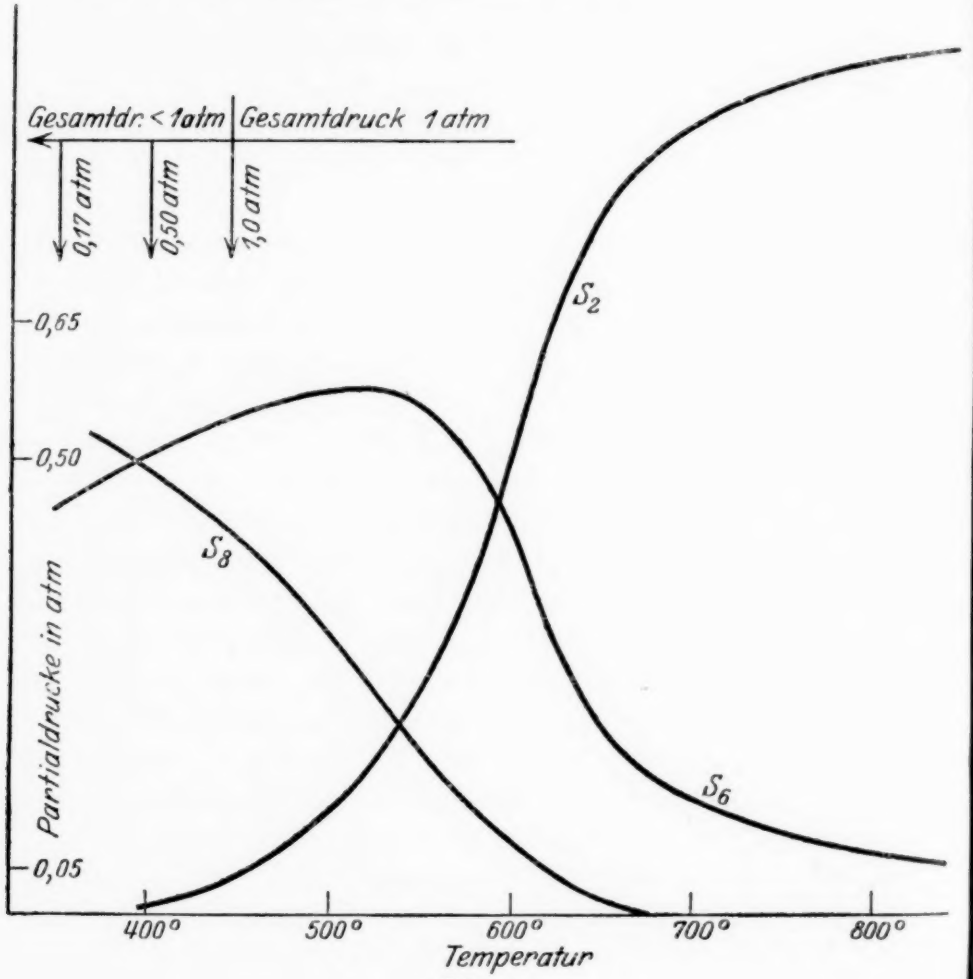


Fig. 1

Zu 3. Bezüglich der Reaktion zwischen Schwefel und amorpher Kohle wurde schon die Arbeit von Wibaut (a. a. O.) erwähnt. Des weiteren haben Wibaut und La Bastide[1])

[1]) Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas. 43, 9/10 (1924), und Sonderdruck der Chimie et Ind., Paris, Mai 1924.

diesen Vorgang eingehender studiert. Sie stellten fest, daß amorphe Kohle zwischen 300° und 600° eine beträchtliche Menge Schwefel aufnehmen kann (bis 25%). Beim Erhitzen dieses Produktes auf 1000° im Hochvakuum verbleiben immer noch 2,0—2,9% Schwefel in der Kohle, die auch durch kein Lösungsmittel extrahierbar sind. Sie schließen hieraus für diesen Teil des Schwefels auf eine rein chemische Bindung, während sie für die Bindung bei 300—400° des weitaus größeren Teiles des Schwefels das Phänomen der Adsorption oder der festen Lösung zur Erklärung heranziehen. Sie stellten auch bei 800° schon eine ganz geringe Bildung von Schwefelkohlenstoff fest.

A. Powell[1]) hat den Dampfdruck des Schwefels in dieser amorphen Kohle bei etwa 700—800° gemessen. Dieser Dampfdruck ist verschwindend klein. Er ist — nach seinen Angaben — von der Größenordnung 10^{-10} mm Hg.

Zu 4. Die Hydrolyse des Schwefels in der Gasphase ist von Lewis und Randall[2]) beim Siedepunkt des Schwefels untersucht worden. Sie errechnen aus ihren Messungen für den Quotienten der bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel sich bildenden Produkte

$$\frac{(H_2S)^2 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

beim Siedepunkte des Schwefels die Konstante

$$K = 0{,}00154.$$

Weiterhin haben Randall und v. Bichowsky[3]) ein Gemisch von SO_2 und H_2 erhitzt, und durch Messung des sich dabei einstellenden Wasserstoffpartialdruckes untersuchen sie das Gleichgewicht

$$SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

und ermitteln dessen Konstanten für das Temperaturgebiet von 900—1370°.

Genannte Autoren geben weiterhin an, daß, wie auch früher gefunden worden sei, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen SO_2 und H_2S bei 200° (und auch 60°) bereits sehr groß sei.

[1]) Journ. of Am. Chem. Soc. **45**, 1 (1923).
[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, I, 362 (1918).
[3]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **40**, I, 368 (1918).

Die Wärmetönung der Hydrolyse des Schwefels ist direkt noch nicht gemessen worden. Sie läßt sich aber aus bekannten Daten[1]) berechnen.

$4\,H_2O_{(gasf.)}$	$= 4\,H_2 + 2\,O_2$	$- 231{,}4$ Kal
$4\,H_2 + 2\,S_{2(rhomb.)}$	$= 4\,H_2S$	$+ 19{,}0$ Kal
$S_{2(rhomb.)} + 2\,SO_2$	$= 2\,SO_2$	$+ 138{,}8$ Kal
$3\,S_{2(gasf.)}$	$= 3\,S_{2(rhomb.)}$	$+ 86{,}3$ Kal
$3\,S_{2(gasf.)} + 4\,H_2O_{(gasf.)}$	$= 4\,H_2S + 2\,SO_2$	$+ 12{,}7$ Kal

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei niederer Temperatur tatsächlich so groß wie es Lewis angibt, dann bleibt für die Messung des Gleichgewichts für Temperaturen unter 900° nur die Druckmessung übrig, wie sie Preuner (a. a. O.) im geschlossenen Quarzrohr mittels Quarz-Spiralmanometer für die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels durchgeführt hat. Ein gewöhnliches Manometer läßt sich nicht anwenden, denn dort, wo sich das Quecksilber des Manometers befindet, muß niedere Temperatur herrschen, und es wird sich dann an dieser Stelle Schwefel abscheiden und überdies der Schwefelwasserstoff mit dem Quecksilber reagieren können.

Nun ist im hiesigen Laboratorium von Noack[2]) die Beobachtung gemacht worden, daß H_2S und SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur trocken kaum miteinander reagieren, sondern nur in feuchtem Zustande sich rasch umsetzen. Aber auch das nur dann, wenn die Reaktion an einer Stelle begonnen hat. Noack vermutet, daß sich an dieser Stelle zunächst eine Wasserhaut kondensiert und nun die weitere Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung — Wackenrodersche Flüssigkeit — stattfindet. In Lösung setzen sich H_2S und SO_2 ja bekanntlich unendlich rasch um, und da sich nach

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 3\,S$$

wieder Wasser bildet, verläuft der ganze Vorgang autokatalytisch.

Wäre die Geschwindigkeit zwischen H_2S und SO_2 an sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon erheblich, dann müßte sich der Schwefel in der Gasphase schnell überall

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1417, Bd. III, 809.
[2]) E. Noack, Dissertation Dresden 1925.

bilden und absetzen. Da die Beobachtung am Experiment aber wesentlich anders lehrt, so besteht die Möglichkeit, daß Lewis den oben beschriebenen Reaktionsverlauf nicht gekannt und bei der Beurteilung seiner Experimente nicht berücksichtigt hat.

Wäre aber in Wirklichkeit bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit tatsächlich noch klein, dann müßte es gelingen, das Gleichgewicht einfrieren zu lassen und die Komponenten durch Analyse direkt zu bestimmen, eine Methode, die offensichtlich der indirekten Bestimmung (Druckmessung) vorzuziehen ist.

Es war also erforderlich, über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen H_2S und SO_2 Versuche bei etwa 100° anzustellen.

Obige Autoren gelangten ebenfalls rechnerisch zu ihren Resultaten mit Hilfe der von Preuner und Schupp[1]) bestimmten K-Werten des Gleichgewichts

$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Bodenstein[2]) bei 356° meßbar. Die Wärmetönung wurde von Preuner und Schupp bestimmt.

Zu 5. Über die Hydrolyse des Schwefeleisens sind in der Literatur nur spärliche Angaben zu finden. Fischer[3]) gibt allgemein an, daß Schwefeleisen mit Wasserdampf bei 500° H_2S entwickelt. Quantitativ haben Foerster und Geissler (a. a. O.) diesen Reaktionsverlauf verfolgt. Sie zeigen, daß die Hydrolyse bei 500° zuerst rasch vorwärtsschreitet, nach 8 Stunden ist sie bedeutend verlangsamt und nach 24 Stunden noch nicht beendet. Mit Pyrit hingegen kommen sie schon nach 12 Stunden zu demselben Endergebnis. Sie deuten die Erscheinung der langsameren Reaktion beim Schwefeleisen durch Bildung einer Schutzschicht von Eisenoxyd. Beim Pyrit soll diese Schutzschichtbildung durch den gleichzeitig abdestillierenden Schwefel

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$$

verhindert werden.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. **68**, 157 (1909).
[2]) Z. f. phys. Chem. **29**, 315 (1899).
[3]) Fischer, Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **7**, 178 (1925).

Zu 6. Die Kenntnis des Wassergasprozesses ist heute so Allgemeingut des Wissens geworden, daß es sich erübrigt, darauf näher einzugehen.

In der vorliegenden Arbeit ist der erste Teil dem Studium der Hydrolyse des Schwefels gewidmet, während der zweite Teil die gleiche Reaktion in Gegenwart von Kohle behandelt. In Teil III ist die Gesamtreaktion, das Zusammenwirken von Pyrit, Kohle und Wasserdampf wiedergegeben.

I. Teil

Die Hydrolyse des Schwefels

A. Experimenteller Teil

1. Die Einwirkung von H_2S auf SO_2 bei niederen Temperaturen

Lewis und Randall (a. a. O.) haben ein Gemisch von H_2S und SO_2 — wahrscheinlich feucht, denn sie erwähnen eine Trocknung nicht besonders — bei 60° durch ein Glasrohr geleitet, das sie innen angeritzt hatten, und sie beobachteten, daß sich an den angeritzten Stellen viel Schwefel abschied. Bei 200° bekamen sie auch ohne diesen Kunstgriff eine beträchtliche Schwefelabscheidung. Der Versuch bei 60° kann — ähnlich wie es bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet ist — die Wasserhaut an der Glaswand zur Ursache haben, man könnte aber auch an eine Oberflächenwirkung, Kontaktreaktion, denken.

Ist die auf S. 6 wiedergegebene Deutung der Erscheinung richtig, dann dürften die beiden Gase in feuchtem Zustande bei 100° nicht miteinander reagieren. Zu diesem Zwecke wurde das Gasgemisch durch ein Glasrohr geleitet, das durch kochendes Wasser auf 100° gehalten wurde (vgl. Fig. 2).

Hierbei war zu beachten, daß die Gase getrennt auf 100° vorgeheizt und dann erst zusammengeleitet wurden. Der Schwefelwasserstoff entstammte einem Kippschen Apparat und passierte zur Erzielung einer gewissen Wasserdampftension eine Waschflasche mit destilliertem Wasser. Das SO_2 wurde einer Bombe entnommen und ebenso angefeuchtet. Nach 2 Stunden zeigte sich dort, wo das Rohr sich im kochenden

Wasser befand, keine Spur einer Schwefelabscheidung, aber in dem kühleren Teile hatte sich nach dieser Zeit so viel Schwefel niedergeschlagen, daß das Rohr vollkommen verstopft war. Als kurz vor Beendigung des Versuchs das Wasserbad rasch fortgenommen wurde, beschlug sich nach wenigen Augenblicken das ganze Reaktionsrohr momentan mit Schwefel, ein Zeichen, daß die Mischung des Gases richtig gewählt und genügend Wasserdampf vorhanden war.

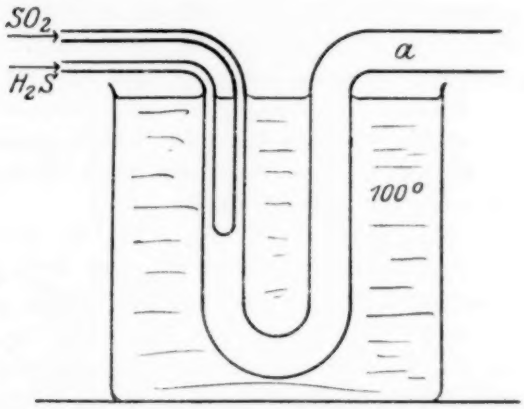


Fig. 2

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und SO_2 ist also bei 100° unmerklich klein. Es scheint demnach sehr wohl möglich, daß das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels bei nicht zu hohen Temperaturen durch Einfrierenlassen bestimmt werden kann.

Der Versuch Lewis' bei 200°, bei dem er auch beträchtliche Schwefelabscheidungen erhalten hat, läßt sich demzufolge kaum anders erklären, als daß die Schwefelabscheidung erst in dem Teile des Rohres stattgefunden haben muß, der hinter dem Ofen lag, so daß der Eindruck erweckt werden konnte, als wenn die Temperatur die Ursache der Schwefelabscheidung gewesen wäre.

2. Das Gleichgewicht der Hydrolyse des Schwefels bei höheren Temperaturen

a) Versuchsanordnung

Zur Ausführung dieser Methode ist es nötig, genau abgemessene Gasmengen mit konstanter Geschwindigkeit und

ebenso konstantem Mischungsverhältnisse durch den Reaktionsraum zu senden. Es ist ersichtlich, daß diesen Anforderungen in bezug auf Schwefel und Wasserdampf nicht entsprochen werden kann, man muß daher das Gleichgewicht von der Seite des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldioxyds angreifen.

α) Herstellung und Aufbewahrung der Gase H_2S

Der Schwefelwassersoff wurde in bekannter Weise durch Erwärmen einer starken Magnesium-Sulfhydratlösung entwickelt. Zur Herstellung dieser Lösung war eine gesättigte $MgCl_2$- und eine ebensolche NaSH-Lösung nötig.

Die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf die NaSH-Lösung konnte unberücksichtigt bleiben, da diese beim Zusammentreten mit $MgCl_2$-Lösung als Carbonat gefällt wurde.

In den Entwicklungskolben *K* (vgl. Fig. 3) von 1 Liter Inhalt wurden durch den Tropftrichter *T* zuerst 250 ccm der gesättigten $MgCl_2$-Lösung, dann ebensoviel Wasser und schließlich das gleiche Volumen NaSH-Lösung gegeben. Damit war ein Überschuß an $MgCl_2$ gewährleistet. Läßt man das Wasser weg, dann entwickelt sich sofort stürmisch unter lebhaftem Schäumen Schwefelwasserstoff, da dessen Löslichkeit in dieser konzentrierten Salzlösung sehr klein ist.

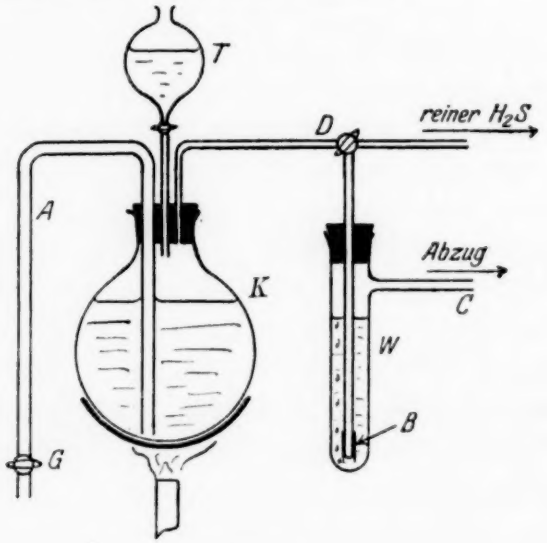


Fig. 3

Durch kurzes Ansaugen bei *A* wurde dieses weite Rohr — das zum Entleeren diente — bis *G* mit der Flüssigkeit gefüllt, um die Luft daraus zu verdrängen. Durch gelindes Erwärmen des Kolbens *K* entwickelte sich ein stetiger Strom von Schwefelwasserstoff, der zunächst

durch die Waschflasche *W* in den Abzug geführt wurde. Diese Waschflasche enthielt ein in das Wasser tauchendes Rückschlagventil, das dem Fahrradventil nachgebildet war, d. h. das Einleitungsrohr war unten zugeschmolzen und an der Seite befand sich eine kleine Öffnung. Darüber war ein dünner, nicht ganz stramm sitzender Paragummi gezogen.

Wurde nun der bei *C* entweichende Schwefelwasserstoff für rein befunden (Absorption mit Natronlauge), dann wurde er durch Drehen des Dreiweghahnes *D* in das Vorratsgefäß geleitet. Dieses bestand aus einer 10 Literflasche, die mit einem ebenso großen Niveaugefäße durch Gasschlauch verbunden war. Bei einem so großen Gefäße ist entsprechend die Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels groß und demzufolge bei Entnahme von wenigen hundert Kubikzentimeter H_2S die Druckänderung im Gefäß gering, was für die späteren Versuche unbedingt erforderlich war. Da nun oft sehr verschiedene Drucke benötigt wurden, wurde das Niveaugefäß an einem Drahtseil aufgehängt, das an der Zimmerdecke über eine Rolle geführt war (vgl. Fig. 4). Als Sperrflüssig-

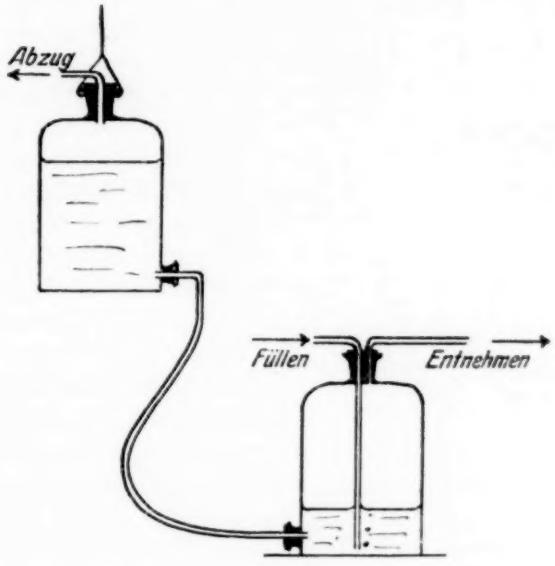


Fig. 4

keit wurde gesättigte Kochsalzlösung verwendet. Der H_2S hielt sich auf diese Weise viele Tage in reinem Zustand. Meistens wurde er für die Versuche frisch hergestellt.

SO_2

Da das SO_2 aus der Bombe nicht rein ist, wurde es aus einer an $K_2S_2O_5$ gesättigten Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure freigemacht. Das Entwicklungsgefäß war das gleiche wie das für H_2S verwendete, mit dem Unterschied, daß das Trichterrohr etwa 70 cm lang war. Es war ferner am unteren Ende verjüngt und ganz mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Diese hohe Schwefelsäuresäule war nötig, um

während der Entwicklung den Druck im Vorratsgefäß überwinden zu können.

Zunächst wurde der Kolben *K* (vgl. Fig. 3, S. 10) durch das Rohr *A* mit der an $K_2S_2O_5$ gesättigten Lösung zu $^4/_5$ gefüllt und dann wurde ebenfalls durch *A* aus einer Bombe bis zur weiteren Sättigung SO_2 eingeleitet, wobei noch eine ganze Menge SO_2 aufgenommen wurde. Alsdann wurde *G* geschlossen und langsam durch *T* Schwefelsäure zugetropft, das entweichende Gas ging in den Abzug. Nach 20 Minuten lebhafter Entwicklung wurde das SO_2 in das Vorratsgefäß geleitet.

Dieses entsprach zunächst in seiner Form ganz dem H_2S-Vorratsgefäß. Es zeigte sich aber bald, daß das SO_2 in der gesättigten Kochsalzlösung beträchtlich löslich ist und daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr groß ist. Durch die Abkühlung über Nacht hatte sich meistens alles SO_2 des Vorratsgefäßes in der Sperrflüssigkeit gelöst, und es war durch Unterdruck Luft eingedrungen. Wurde nun am andern Morgen das Gefäß von neuem gefüllt, dann entwickelte sich durch die im Laufe des Tages eintretende Erwärmung aus der Lösung immer lebhafter SO_2. Diese Entwicklung trat vornehmlich in dem Verbindungsschlauch beider Gefäße auf, so daß keine Flüssigkeit nachdringen konnte und der Druck des Gases unregelmäßig und stark wechselte. Dieser Übelstand wurde ziemlich behoben durch eine Anordnung, die die im Gasschlauch entwickelten Gasblasen zwang, diesen rasch zu verlassen (vgl. Fig. 5).

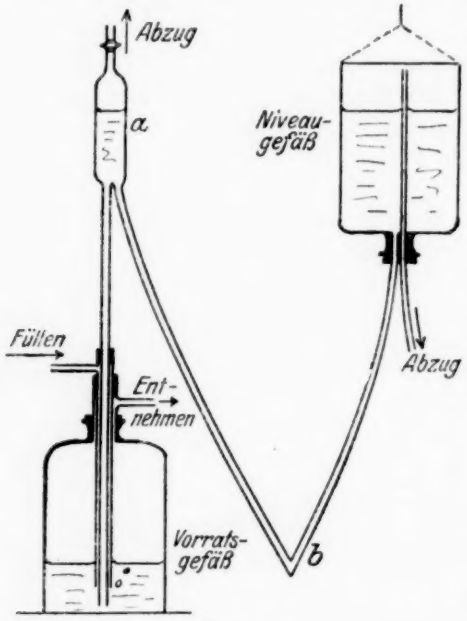


Fig. 5

a ist ein Gasblasenfänger, dessen einer Schenkel aus Glas bis auf den Boden des Vorratsgefäßes reicht und dessen anderer Schenkel mit einem weitlumigen Gummischlauch (15 mm Durchmesser) mit dem Niveaugefäß verbunden ist. Dabei ist *b* ein spitzer Winkel aus Glasrohr, durch den alle gefährlichen Räume, in denen sich Gasblasen festsetzen können, vermieden werden; die Gasblasen steigen rasch nach oben.

N_2

Zum Ausspülen der Apparaturen usw. wurde trockener, von Sauerstoff und Kohlensäuer befreiter Stickstoff benötigt. Dieser wurde einer Bombe entnommen und in einem (S. 11 beschriebenen) Vorratsgefäß aufbewahrt. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser. Der Sauerstoff wurde durch Überleiten über eine erhitzte, in einem Porzellanrohre befindliche,

25 cm lange Kupferdrahtnetzrolle entfernt. Dann passierte der Gasstrom zwei Waschflaschen mit 25 prozent. Kalilauge. Hieran schlossen sich drei Spiralwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Es ist ein bekannter Übelstand, daß bei so vielen Waschflaschen durch Druckänderung infolge veränderter Temperatur sehr leicht ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit eintritt, und da sich hier starke Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure hintereinander befanden, so war ein Zurücksteigen gefährlich und durchaus zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurden in die Leitung mehrere Quecksilbersicherheitsgefäße eingeschaltet (vgl. Fig. 6). Durch die Capillare *e*, die in das Quecksilber nur wenige Millimeter eintaucht, tritt normalerweise das Gas und entweicht bei *b*. Bei Druckänderung kehrt sich der Gasstrom um, das Quecksilber steigt in der Capillare hoch und erzeugt den nötigen Gegendruck. Damit nun für diesen Vorgang genügend Quecksilber trotz des geringen Eintauchens der Capillare vorhanden ist, muß die Quecksilberoberfläche entsprechend groß gehalten werden. Die angewandten Gefäße hatten eine Weite von 40 mm.

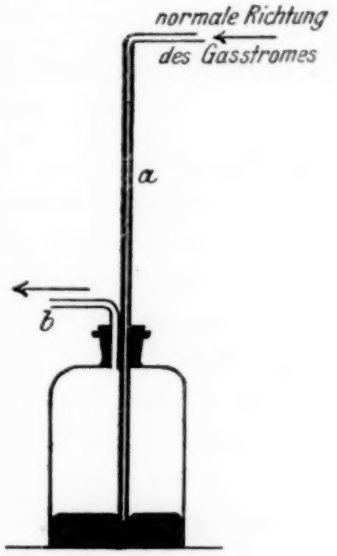


Fig. 6

β) Das Messen der Gase

Man mißt strömende Gase vermittelst der wohl allgemein bekannten Strömungsmesser (Druckmessung) vgl. Fig. 7. Gewöhnlich sind diese Instrumente so gebaut, daß bei einem Ausschlag von einigen Zentimeter Wassersäule mehrere Liter Gas in der Stunde durch den Querschnitt gehen. Dabei wird die Korrektur der Temperatur und des Barometerstandes kaum berücksichtigt, und die somit erzielte Genauigkeit (mehrere Prozent Fehler) genügt in den meisten Fällen den Anforderungen der Versuche.

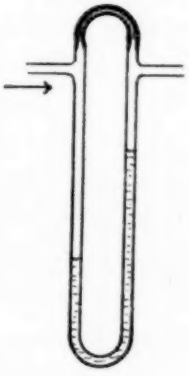


Fig. 7

Für die vorliegenden Arbeiten muß nun zunächst berücksichtigt werden, daß bei der vermutlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit die Gase zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes möglichst lange auf der bestimmten Temperatur gehalten werden möchten, die Strömungsgeschwindigkeit also sehr klein

sein muß. Andererseits leidet aber bei zu kleinen Gasmengen die Analysengenauigkeit. Es wurden

etwa 150 ccm SO_2 = etwa 7 mmol
und 300 ccm H_2S = etwa 14 mmol

in der Stunde gemäß der Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

als Optima erachtet.

Für exakte Messungen so geringer Geschwindigkeiten ist nun der gewöhnliche Strömungsmesser nicht verwendbar, denn

1. ist sein Ausschlag zu klein, der Ablesefehler zu groß,
2. müssen zwei Ablesungen gemacht werden, und
3. bleiben Temperatur und Barometerstand unberücksichtigt.

Es wurde deshalb ein Strömungsmesser gebaut, der den erhöhten Anforderungen an Genauigkeit entsprach. Seine Wirkungsweise beruht selbstverständlich auf dem gleichen Prinzip der Druckmessung, seine äußere Form aber weicht wesentlich von der bisher üblichen ab (vgl. Fig. 8).

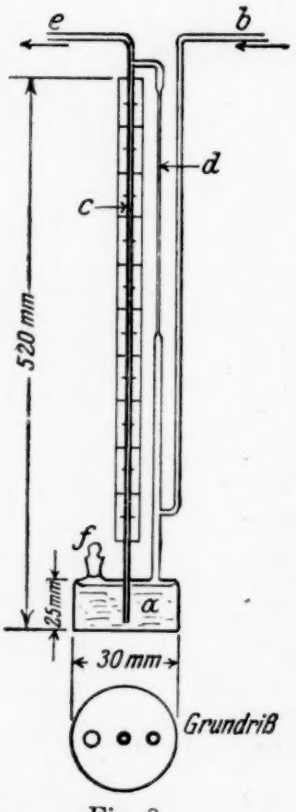


Fig. 8

Das Gefäß *a* ist ein 25 mm hoher Zylinder vom Durchmesser 50 mm. Seine Ecken sind scharf rechtwinklig gebogen, um den toten Raum möglichst klein zu halten. Aus diesem Grunde auch ist er so weit wie möglich mit der Sperrflüssigkeit gefüllt. Das Gas tritt in die weite Capillare bei *b* ein, drückt die Sperrflüssigkeit in die ebenfalls weite Capillare *c* so hoch, als seinem eigenen Druck entspricht, passiert die enge Widerstandscapillare *d* und tritt bei *e* wieder aus. Der Apparat ist aus Glas geblasen und seine einzelnen Teile sind miteinander zu einem Stück verschmolzen. *f* ist eine Öffnung mit eingeschliffenem Stopfen. Durch diese wurde die Sperrflüssigkeit eingefüllt und alsdann der Stopfen mit Siegellack gut verkittet. Die Ausmaße des Gefäßes *a* sind so groß gewählt, um bei einem Steigen der Sperrflüssigkeit in die Capillare *c* die Niveaudifferenz in *a* so klein zu machen, daß sie vernachlässigt werden, die Niveauhöhe also als konstant angesehen werden kann und nicht besonders abgelesen werden braucht. Man hat also nur eine

einzige Ablesung in *c* zu machen. Die Capillare *c* hatte einen inneren Radius von 0,7 mm, ihr Volumen betrug demnach 1,006 ccm (mit Quecksilber ausgemessen 1,005 ccm). Die Niveaudifferenz in *a* ist dann 0,5 mm im Maximum, also genügend klein. An der Capillare *c* ist eine Milchglasskala in mm-Teilung angebracht.

Es wurde nun für SO_2 als auch für H_2S ein solcher Strömungsmesser angefertigt. Da die Gleichung

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

die doppelte Menge H_2S erforderte und da außerdem die Sperrflüssigkeit im SO_2-Messer (vgl. unten) das 1,8fache spez. Gew. der im H_2S-Messer verwendeten besaß, so mußten sich die Widerstände der Capillaren *d* der beiden Instrumente etwa wie 1 : 4 verhalten. Die SO_2-Capillare mußte demnach enger sein, sie war also schwieriger herzustellen und wurde deshalb zuerst angefertigt. Aus einer Reihe von Probestücken wurde eine solche gewählt, die etwa 8 mmol SO_2 je Stunde durch den Querschnitt gehen ließ.

Da für exakte Messungen nur trockene Gase in Frage kommen, wurde für SO_2 als Sperrflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure verwendet, die sich ausgezeichnet bewährte. Für Schwefelwasserstoff diente als solche zunächst Quecksilber, das ja bekanntermaßen mit trocknem H_2S nicht reagiert. Aber nach wenigen Tagen schon verschmierte das Quecksilber derartig, daß keine Ablesungen mehr gemacht werden konnten. Der Grund lag vermutlich darin, daß die nicht ganz zu vermeidenden Gummistopfen und Gummiverbindungen Wasser an den Gasraum abgaben. Es wurde deshalb Wasser als Sperrflüssigkeit genommen. Dem Gas wurde vorher durch Überleiten über Wasser von derselben Temperatur wie die des Strömungsmessers die nötige Wasserdampftension verliehen. Nach mehreren Wochen zeigte sich, daß dieser Strömungsmesser immer weniger H_2S durch den Querschnitt gehen ließ. Eine Untersuchung der Capillare *d* ergab, daß sich in ihr — aber auch nur dort — mit bloßem Auge noch sichtbare Kriställchen abgesetzt hatten, die als Schwefel identifiziert werden konnten. Da kaum anzunehmen war, daß Schwefelwasserstoff bei diesen Temperaturen von selbst zerfällt, so wurde vermutet, daß bei längerem unbenützten Stehenlassen der Apparatur durch die Gummiverbindung Luft diffun-

diert war, die dann bei Gegenwart von Wasser den Schwefelwasserstoff oxydieren konnte. Es mußte also auch das Wasser als Sperrflüssigkeit aufgegeben werden und nach längerem Suchen fiel die Wahl auf Benzylcyanid. Damit waren alle Schwierigkeiten behoben.

Diese beiden so hergestellten Strömungsmesser wurden nun in einen großen, mit Wasser gefüllten, gläsernen Standzylinder gesetzt, der als Thermostat diente (vgl. Fig. 9).

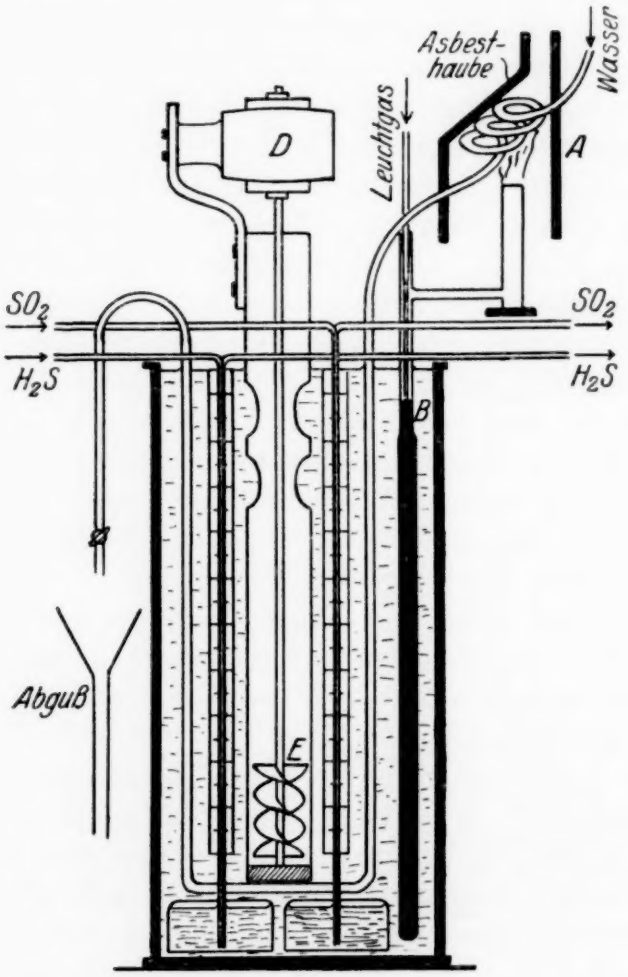


Fig. 9

Die Heizung dieses Thermostaten wurde nach außen verlegt. Aus einem an der Zimmerdecke befindlichen Überlauf floß Wasser der Wasserleitung durch die Kupferrohrschlange *A*, die beheizt werden konnte. Weiterhin floß dann dieses Wasser in einem zweiten Kupfer-

rohr durch die Thermostatenflüssigkeit in den Abguß. Der die Kupferrohrschlange heizende Brenner stand mit dem Quecksilber-Thermoregulator *B* in Verbindung. Die Rührung im Thermostaten mußte sehr kräftig sein, da das Gefäß eine große Oberfläche besaß. Hierzu wurde in das bis auf den Boden reichende Messingrohr *C* von 30 mm Durchmesser eine starke Messingachse gut zentrisch gelagert, deren oberes Ende mittels Gummischlauch mit dem kleinen Motor *D* direkt gekuppelt war, während auf das untere Ende ein Schneckengang *E* aufgelötet war. Da die nötige hohe Tourenzahl des Motors bei der Lagerung von Metall in Metall ein sehr lautes, störendes Geräusch erzeugte, wurde die Achse in Kork gelagert.

Zum Einstellen und Korrigieren der hier in Frage kommenden geringen Strömungsgeschwindigkeiten versagen alle Glas- und Quetschhähne. Es wurde daher ein Apparat hergestellt, der gestattete geringe Geschwindigkeitsdifferenzen auszugleichen Das Prinzip ist folgendes. Das Gas streicht durch die Poren einer Tonzelle. Durch Eintauchen dieser Zelle in Quecksilber kann man eine beliebige Anzahl ihrer Poren verschließen und somit die Gasgeschwindigkeit verändern. In Fig. 10 ist dieser Apparat dargestellt.

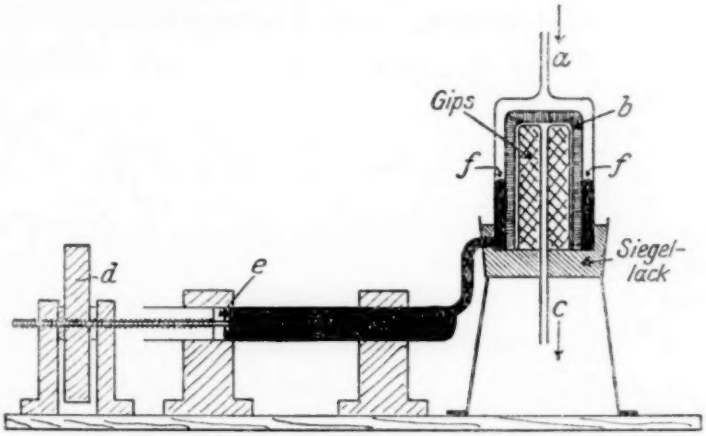


Fig. 10

Fig. 10a

Das Gas strömt bei *a* ein, streicht durch die Tonzelle *b* und verläßt den Apparat durch das zentrale Rohr *c*. Durch Drehen des Rades *d* verschiebt man den Stempel *e* und damit auch den Quecksilberspiegel *f*. Eine halbe Umdrehung des Rades *d* änderte die Strömungsgeschwindigkeit um etwa $^1/_2$ %.

Die Tonzelle *b* ist in ihrem oberen Teile in der in Fig. 10a ersichtlichen Weise mit Siegellack bestrichen. Dieser Anstrich ist not-

wendig, um auch bei höheren Drucken kleine Gasgeschwindigkeiten einstellen zu können. Ist nämlich der Kopf der Zelle nicht bestrichen, dann läßt die kreisrunde, ebene Oberfläche noch sehr viel Gas durch, obwohl das Quecksilber bis an ihren Rand gestiegen sein mag. Will man nun den Quecksilbermeniskus noch weiter steigen lassen, dann stürzt mit einem Male das Quecksilber über die Kuppe der Zelle und verschließt sie vollkommen.

γ) Das Reaktionsgefäß

Auf S. 8 und 9 wurde gezeigt, daß H_2S und SO_2 nicht miteinander reagieren, sofern kein kondensiertes Wasser vorhanden ist. Da die Gase nun infolge der feuchten Gummiverbindungen nie ganz trocken gehalten werden konnten und bei der Reaktion überdies Wasser entsteht, so war es nötig — um ganz sicher jede sekundäre Reaktion auszuschließen — das Gasgemisch vor und nach der Reaktion so lange auf etwa 90—100° zu halten, als noch H_2S und SO_2 nebeneinander im Gaszustand vorhanden waren.

Zu diesem Zwecke wurde als Heizbad ein innen mit Zinkblech ausgeschlagener und mit Wasser gefüllter Holzkasten von 30 Liter Inhalt verwendet, der innerhalb von 30 Minuten auf 90° geheizt werden konnte. Die Heizung war eine elektrische Widerstandsheizung. Das Bad war mit kräftigem Rührwerk versehen.

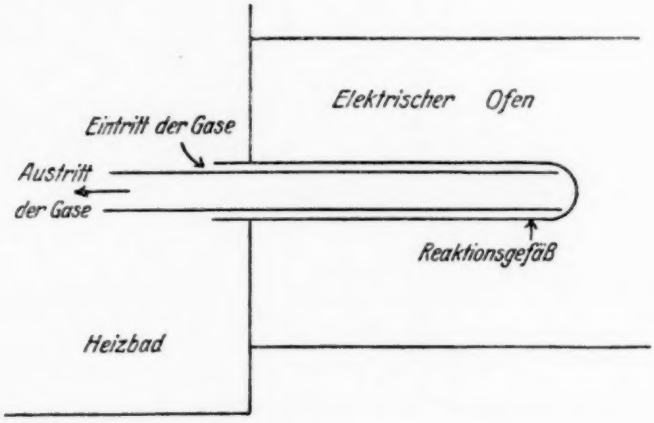


Fig. 11

Um nun mit nur einem solchen Heizbad auszukommen, war es zweckmäßig, die Gase am Ende des Reaktionsgefäßes umkehren zu lassen und sie wieder in das Bad zurückzuleiten (vgl. Fig. 11).

Das Reaktionsgefäß war ein innen und außen glasiertes, nur an einer Seite offenes Porzellanrohr. Zur Rückführung der Gase wurde in das Reaktionsgefäß bis auf seinen Boden ein zweites — natürlich beiderseitig offenes — ebenfalls innen und außen glasiertes Porzellanrohr geführt. Da Lewis und Randall zeigen, daß katalytische Einflüsse der Gefäßwandungen sehr groß sein können, so wurden nur glasierte Rohre verwendet, und da das innere Rohr ja bis zur nötigen Länge abgesprengt werden mußte, so wurden auch diese Schnittflächen durch Bestreichen mit Glasurmasse und anschließendem Erhitzen auf 1400° glasiert. Die Glasurmasse wurde liebenswürdigerweise von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Meißen zur Verfügung gestellt.

Wenn die Gase den Reaktionsraum verlassen, enthalten sie also H_2S, SO_2, Schwefel und Wasserdampf nebeneinander. Es erschien zweckmäßig, den elementaren Schwefel durch trockene Filtration aus dem Gasgemisch zu entfernen und durch Wägung direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die aus dem Reaktionsraum austretenden Gase durch ein Glasrohr geleitet, das mit einer Filtermasse gefüllt war (vgl. Fig. 12).

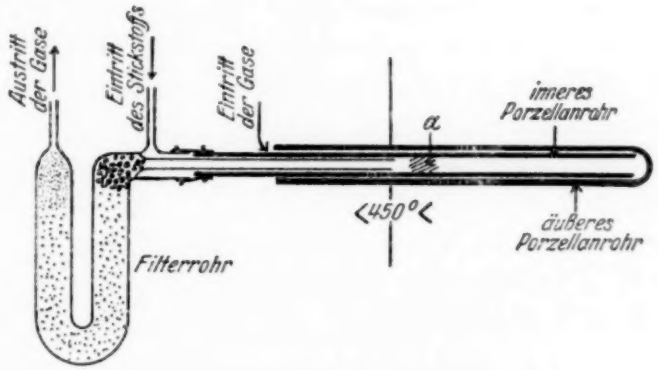


Fig. 12

Da zu erwarten stand, daß der Schwefel eventuell durch die rasche Abkühlung gaskolloid auftreten würde, so mußte das Filtermaterial sehr fein sein. Als solches wurde zuerst eine dichte Packung Glaswolle verwendet. Das Filter verstopfte sich aber sehr bald und es trat noch eine zweite unangenehme Erscheinung auf. Nach einer großen Reihe vergeblicher Versuche, deren Schwefelbilanz keineswegs zufriedenstellte, konnte festgestellt werden, daß das Alkali dieser Glaswolle die Säuren H_2S und SO_2 neutralisierte, und aus einem Stück mehrfach benützter

Glaswolle konnte eine beträchtliche Menge Alkalipolysulfid mit Wasser ausgelaugt werden. Quantitativ wurde die Alkalität der Glaswolle bestimmt, indem 8,5 g hiervon eine Stunde lang mit Wasser gekocht und die Lösung mit 1 n. H_2SO_4 und Phenolphthalein titriert wurde. Es wurden 18,5 ccm 1 n. Schwefelsäure verbraucht. Aus diesem Grunde wurde Quarzpulver als Filtermaterial verwendet. Das Filterrohr wurde an der Eintrittsstelle des Schwefels mit grobem Pulver (1—2 mm Durchmesser) beschickt, um dort die Hauptmasse des Schwefels abzuscheiden und ein Verstopfen zu vermeiden. Hieran schloß sich ein Pulver von immer feinerer Körnung, bis schließlich eine 2 cm lange Schicht feinsten Pulvers das Filterrohr abschloß. Die Feinheit des Pulvers hat eine Grenze, der Widerstand des Filters darf nicht zu groß werden.

Beim Austreten des Gasgemisches aus dem Reaktionsraum scheidet sich der Schwefel schon an den Stellen des inneren Porzellanrohres ab, deren Temperatur unter 450° liegt. Das Filter mußte also mindestens bis in diese Temperaturzone in das Porzellanrohr hineingeführt werden. Um zu vermeiden, daß in den toten Raum zwischen Porzellanrohr und Filterrohr Schwefel diffundierte und sich dort absetzte, wurde durch diesen toten Raum Stickstoff geleitet, der dann zusammen mit dem Gasgemisch das Filter passierte (vgl. Fig. 12). Der Stickstoff hat weiterhin den Vorteil, daß er das Gasgemisch verdünnt. Sein Übertreten in kühlere Zonen wird also dadurch beschleunigt. Das Stickstoffeinleitungsrohr war an das Filter angeschmolzen. In der Fig. 12 ist *a* ein Asbestpfropfen, der verhindern soll, daß der Stickstoff in den Reaktionsraum tritt und dort schon die Gase verdünnt. Filterrohr und Porzellanrohr sind mittels starkwandigem Gummischlauch verbunden. Das Porzellanrohr wurde nun mit dem angeschlossenen Filterrohr in das Reaktionsgefäß eingeführt und ebenfalls mit diesem durch Gummischlauch verbunden. Zum Einleiten von SO_2 und H_2S diente das T-Stück *b* (vgl. Fig. 13). Die Gummiverbindungen wurden mit Kupferdraht fest angezogen, da sie sonst in dem Heizbad sehr bald quollen und undicht wurden.

Wenn das Gasgemisch das Filterrohr verläßt, enthält es nur feuchtes SO_2 und H_2S, verdünnt mit Stickstoff. H_2S und SO_2 lassen sich — wie durch Sonderversuche festgestellt werden konnte — gemeinsam in starke Natronlauge leiten, ohne daß sie wesentlich miteinander reagieren. Der Neutralisationsvorgang verläuft bedeutend rascher als die Umsetzung

zwischen SO_2 und H_2S. Man muß nur dafür sorgen, daß die Natronlauge genügend stark ist, also an der Eintrittsstelle der Gase nicht eine lokale Verarmung an OH′ eintreten kann. In diesem Falle wird nämlich nach Foerster und Mommsen[1]) Thiosulfat gebildet:

$$2\,SH' + 4\,HSO_3' = 3\,S_2O'' + 3\,H_2O\,.$$

Ist andererseits die Natronlauge zu stark, dann verstopft sich leicht das Einleitungsrohr durch Ausscheidung von Salzen. Am besten eignete sich eine 10 prozent. Natronlauge.

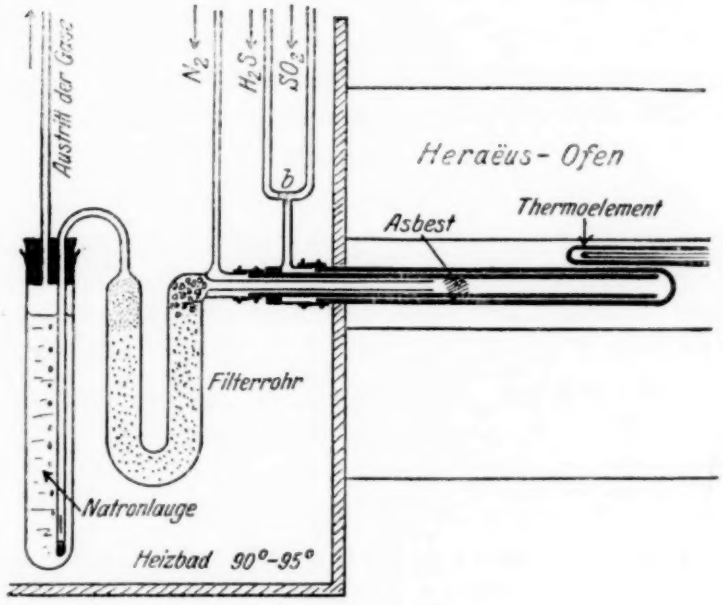


Fig. 13

Weiterhin machte sich die Tatsache sehr unangenehm bemerkbar, daß, wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit geschickt wird, sich mit jeder durchtretenden Gasblase in dem zurückbleibenden Gase sprungweise der Druck ändert. Und auf diese sprungweisen Änderungen reagierten die Strömungsmesser so stark, daß keine Ablesungen gemacht werden konnten. Die Gasblasen mußten möglichst klein gemacht werden. Eine Capillare war nicht anwendbar, sie verstopfte sich sofort. Der Zweck wurde erreicht durch einen am unteren Ende verschlossenen, dünnwandigen Paragummischlauch, der mit einem 1 cm langen Schlitz versehen war (Bunsenventil). Zuerst trat am oberen Teile dieses Schlitzes ein Strom feiner Gasblasen auf, verstopfte sich dieser Teil, dann wurde

[1]) Mommsen, Ber. 57, 258 (1924).

der Schlitz durch den Gasdruck ein wenig erweitert und dadurch das verstopfende Salzkörnchen mitgerissen.

Als Absorptionsgefäß diente ein großes Reagenzglas (Fig. 13), dessen Flüssigkeitssäule genügte, um alles SO_2 und H_2S restlos, auch bei größerer Geschwindigkeit, zu absorbieren.

Das Reaktionsgefäß wurde durch einen Heraeusofen mit Platinwicklung geheizt und die Temperatur in bekannter Weise mittels Thermoelement (Pt/Pt–Rh) und Millivoltmeter gemessen.

b) Analytische Methoden

Da H_2S und SO_2 in alkalischer Lösung leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, diente zur Ausführung der Analysen nur im Stickstoffstrom ausgekochtes destilliertes Wasser und ebensolche Natronlauge, hergestellt aus Ätznatron Merck (e natrio, S-frei). Außerdem wurde mit bestem Erfolg die bei jedem Versuch vorgelegte 10 prozent. Natronlauge mit einigen Tropfen 15 prozent. Mannitlösung versetzt, um als negativer Katalysator für die Luftoxydation des SO_2 zu dienen. In dieser Vorlage nun läßt sich in einfacher Weise nach Kurtenacker[1]) das SO_2 und H_2S sowie stets in kleinen Mengen vorhandenes Thiosulfat (für dessen Auftreten an späterer Stelle eine eingehende Erklärung gegeben wird) bestimmen.

Die Durchführung geschieht folgendermaßen:

1. Ein Teil der Lösung wird in überschüssige angesäuerte, 0,1 n. Jodlösung einfließen gelassen, der Rest Jod mit Thiosulfat zurückgenommen.

$$\text{Summe } H_2S + SO_2 + H_2S_2O_3 .$$

2. Ein zweiter Teil wird in einer 400 ccm fassenden Flasche mit Glasstöpsel mit 15 ccm Zinkacetatlösung (10 prozent.) versetzt und mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Hierzu kommen 5 ccm Formaldehyd (Kahlbaum D.A.B. 5,35 prozent.) und dann 20 ccm Essigsäure (10 prozent.). Man gibt nun einen Überschuß an 0,1 n. Jodlösung zu, schüttelt kräftig und titriert mit Thiosulfat zurück.

$$\text{Summe } H_2S + H_2S_2O_3 .$$

3. Ein dritter Teil wird in einem Meßkolben (250 ccm) mit 15 ccm Zinkacetatlösung versetzt, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und jetzt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas filtriert. 100 ccm

---

[1]) Z. f. anorg. Ch. **141**, 297 (1924).

davon werden mit 5 ccm Formaldehyd versetzt, mit 20 ccm Essigsäure angesäuert und mit 0,1 n. Jodlösung titriert.

Summe $H_2S_2O_3$.

Diese Methode wurde zunächst auf ihre Brauchbarkeit nicht besonders geprüft, da sie bereits im hiesigen Laboratorium von anderer Seite mit bestem Erfolg angewandt worden war. Es zeigte sich aber bereits nach den ersten Versuchen, daß die Verdünnung auf 150 ccm nach 2. für die vorliegenden Verhältnisse nicht genügte. Bei größerem SO_2-Gehalt mußte bis 400 ccm verdünnt werden unter Zugabe von 15 ccm Formaldehyd. Dann mußte aber in Rechnung gezogen werden, daß 400 ccm reinstes Wasser bereits 0,15 ccm 0,1 n. Jod verbrauchen.

Die Fällung mit Zinkacetat nach 3. muß ferner so vorgenommen werden, daß die Lösung noch alkalisch bleibt. Gibt man zu viel Zinkacetat zu, dann wird die Lösung dadurch ziemlich neutral gemacht, und in diesem Falle findet man viel weniger Thiosulfat. Kurtenacker selbst hat die gleiche Erfahrung gemacht. In einer neueren Veröffentlichung[1]) — die für diese Arbeit allerdings nicht mehr in Frage kam — empfiehlt er statt Zinkacetat zur Fällung des Schwefelwasserstoffs Zinkcarbonat zu nehmen. Das dabei ausfallende Zinksulfid sei grobkörniger und schließe kein Thiosulfat ein. Die Fehler, die Kurtenacker für das Acetatverfahren angibt, sind sehr verschieden groß, sie betragen 10, ja auch 20%. Da nun immer sehr wenig Thiosulfat gefunden wurde, meistens kaum mehr als einige Zehntelmillimol, so war der fehlerhafte Einfluß auf die Gesamtmenge Schwefel (20 mmol) nur gering.

Weiterhin wurde beobachtet, daß bei stärkerem Ansäuern nach 1. (100 ccm Essigsäure 25 prozent.) gutübereinstimmende Titrationsergebnisse erhalten wurden, während dies bei stärkerer Alkalität oder kleinem SO_2- bzw. H_2S-Gehalt der Vorlage nicht der Fall war. In privater Mitteilung wurde — nach Beendigung der Arbeiten — von Herrn Dr. Donat im hiesigen Laboratorium darauf hingewiesen, daß sich diese Unstimmigkeiten durch einen Verbrauch des Alkalis an Jod erklären. Nach 1. läßt man die alkalische Sulfidlösung aus einer Pipette in die angesäuerte Jodlösung fließen. Dabei muß die Pipettenspitze möglichst tief in die Jodlösung eintauchen, damit der freiwerdende H_2S genügend Gelegenheit hat, mit dem Jod in Reaktion zu treten. Bei stärkerer Alkalität oder geringem H_2S-Gehalt der Sulfidlösung kann es vorkommen, daß trotz kräftigem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens die aus der Pipettenspitze austretende alkalische Lösung nicht rasch genug neutralisiert wird, so daß freies Jod lokal mit Alkali unter Jodatbildung reagieren kann.

Wenn einmal im Verlaufe dieser Arbeit dieser Fehler unterlaufen wäre, müßte zu viel SO_2 gefunden worden sein, das ist aber mit geringen Ausnahmen nicht der Fall gewesen. Bei diesen Ausnahmefällen wird nochmals hierauf zurückgekommen.

Der im Filterrohr (Fig. 13) angesammelte Schwefel wurde anfangs durch Wägung direkt bestimmt. Die Wägungen

[1]) Z. f. anorg. Ch. **161**, 205 (1927).

dieses Apparates waren bereits in der dritten Dezimale unsicher. Kurz nacheinander wiederholte Wägungen differierten untereinander um maximal 2 mg, entsprechend 0,07 milliatom Schwefel. Die Gründe hierfür können verschieden sein. Erstens adhäriert auf der großen Oberfläche viel Wasser, das infolge der unregelmäßigen Form des Gefäßes durch Abwischen mit Leinentüchern nie gleichmäßig entfernt werden konnte. Weiterhin bestand die Möglichkeit, daß das feinkörnige Filtermaterial in diesem Apparat ebenfalls Wasser adsorbierte, das durch längeres Hindurchleiten von trockenem Stickstoff auch nur ungleichmäßig enfernt werden konnte. Zweifelsohne war auch die Notwendigkeit, das Gefäß längere Zeit in Wasser von 100° zu halten, mit die Ursache, für die Unsicherheit der Wägungen.

Es wurde nicht versucht, eine größere Genauigkeit in der Bestimmung des freien Schwefels zu erzielen — etwa durch sein Überführen in Sulfat usw. —, da sich diese Bestimmung aus anderen Gründen, wie wir später sehen werden, noch viel unsicherer gestaltete.

c) Das Eichen der Strömungsmesser

Die Eichung sowohl als auch alle weiteren Anwendungen der Strömungsmesser wurden stets bei + 20° C des Thermostaten, in dem sich die Strömungsmesser befanden, vorgenommen. Der Thermostat konnte auf ± 0,1° genau eingestellt werden. Hierdurch kam jede Temperaturkorrektur in Wegfall. Der Druck der Gase in der Apparatur wurde durch ein Quecksilbermanometer mit Milchglasskala gemessen. Diese Manometer befanden sich unmittelbar vor (in der Richtung des Gasstromes gesehen) den Strömungsmessern (vgl. Fig. 17, S. 28). Getrocknet wurden die Gase vorher in 2 m langen Glasröhren über $CaCl_2$. Eine absolute Trocknung mit Phosphorpentoxyd wurde wegen der unvermeidbaren Gummiverbindungen für zwecklos erachtet, die das Gas immer wieder, wenn auch nur zu einem geringen Betrage, anfeuchteten.

Das aus dem Strömungsmesser austretende Gas wurde über Natronlauge aufgefangen, und zwar wurde es zunächst so lange in das Absorptionsgefäß *a* (vgl. Fig. 14) geleitet, bis sich die Sperrflüssigkeit im Steigrohr des Strömungsmessers

bis zur gewünschten Höhe der Skala eingestellt hatte. Alsdann wurde das Gas durch Drehen des Dreiweghahnes *b* in das mit 40 ccm 10 prozent. NaOH beschickte und mit Stickstoff ausgespülte Gefäß *c* übergeführt. Die Niveaudifferenz in den beiden Kugeln dieses Gefäßes blieb infolge der raschen Absorption sehr konstant. Nach der Absorption wurde langsam Stickstoff durchgeleitet. Diese Vorlage wurde nun, wie oben angegeben, jodometrisch bestimmt.

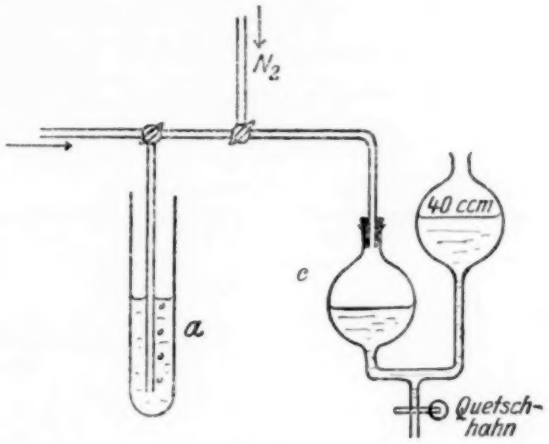


Fig. 14

Außerdem wurde die Eichung noch in der Weise durchgeführt, daß die Gase direkt in 0,1 n. Jodlösung (100 ccm) geleitet wurden (vgl. Fig. 15).

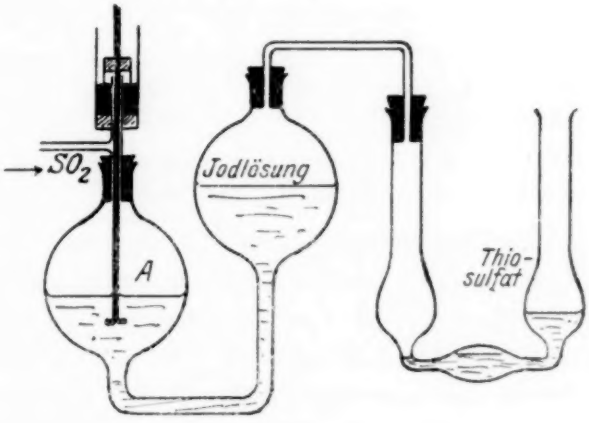


Fig. 15

Die Absorption hierin geht aber nur langsam vor sich, weshalb die Lösung gerührt werden mußte. Wichtig war

hierbei ein gleichmäßiges Laufen des Motors, denn eine Änderung der Tourenzahl bewirkte sofort eine beträchtliche Druckschwankung im Strömungsmesser. Der Rührer war mit Quecksilberverschluß versehen und an das Absorptionsgefäß *A* war ein Peligotrohr mit 0,1 n. Thiosulfatlösung angeschlossen. Vor Zugabe der Jodlösung war das Gefäß *A* ebenfalls mit Stickstoff gefüllt.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmten zufriedenstellend überein. Deswegen wurden spätere Nacheichungen nur nach der einfachen ersteren Art vorgenommen. Die experimentellen Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1

Eichung der Strömungsmesser

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gasart	Zeit in Min.	Stand am Strömungsmesser	Druck mm Hg	Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck mm Hg	Gef. Gasmenge mmol	Gef. Gasmenge, umger. auf 60 Min. u. 760 mm Hg	Bestimmungsart	Im Mittel
SO_2	40	40	65,0	748,0	813,0	5,55	7,78	direkt mit Jod	7,80
„	30	40	65,6	752,4	818,0	4,21	7,82	„	
„	30	40	64,2	750,0	814,2	4,21	7,85	Natronlauge vorgelegt	7,82
„	30	40	64,2	747,5	811,7	4,17	7,80	„	
„	30	40	64,2	746,5	810,7	4,17	7,82	„	
H_2S	40	40	39,0	748,0	787,0	11,21	16,23	„	16,23
„	40	40	38,0	746,7	784,7	11,18	16,23	„	
„	90	40	38,2	747,8	786,0	25,19	16,21	„	
„	55	35	34,3	747,3	781,6	13,92	14,76	„	14,80
„	90	35	34,2	747,8	782,0	22,92	14,85	„	

Bei den nun folgenden Versuchen war es der besseren Übersichtlichkeit wegen vorteilhaft, möglichst der Gleichung entsprechende

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

äquimolare Gasmengen anzuwenden. Zwar kann man aus jeder Konzentration die Gleichgewichtskonstanten berechnen, aber obige Versuchsanordnung gestattet sofort, Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen, auftretende Fehler zu erkennen und diese abzustellen.

Es wurde dabei so verfahren, daß das SO_2 stets auf denselben Skalenteil im Strömungsmesser eingestellt wurde. Aus Tabelle 2 konnte nun sofort die bei dem jeweilig herrschenden Gesamtdruck (für SO_2!) in der Stunde durchgehende Menge SO_2 in Millimol abgelesen werden.

Tabelle 2

Berechnung der Gasmengen auf andere Gesamtdrucke

	Gesamtdruck mm Hg	760	770	780	790	800	810	820	830	840	850
SO_2 Skalenteil 40	mmol SO_2 i. d. Stde.	7,81	7,91	8,02	8,12	8,22	8,32	8,43	8,53	8,63	8,74
H_2S Skalenteil 40	mmol H_2S i. d. Stde.	16,23	16,45	16,66	16,87	17,08	17,30	17,51	17,73	17,94	18,16
H_2S Skalenteil 35	mmol H_2S i. d. Stde.	14,80	14,99	15,18	15,38	15,57	15,77	15,96	16,16	16,35	16,55

Die nötige doppelte Menge H_2S mußte alsdann im Strömungsmesser eingestellt werden. Dazu war es aber notwendig, zuerst den Gesamtdruck für H_2S zu messen. Aus diesem Gesamtdruck und der erforderlichen Menge H_2S ließ sich alsdann aus den Isobaren des Kurvenbildes der Fig. 16 (Wiedergabe der Tabelle 2) der Skalenteil ablesen, auf den der Schwefelwasserstoffströmungsmesser einzustellen war.

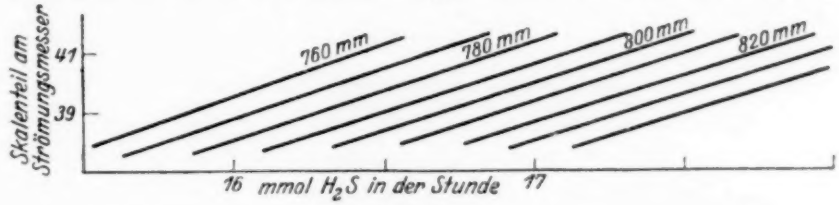


Fig. 16

Durch Vorversuche wurden die ungefähren Einstellungsverhältnisse festgestellt, so daß dann die Feineinstellung beim Experiment kaum mehr denn 60 Sekunden erforderte.

d) Durchführung einer Versuchsreihe

In Fig. 17 sind die bisher in Einzeldarstellungen wiedergegebenen Apparate zur Gesamtanlage vereinigt. An der

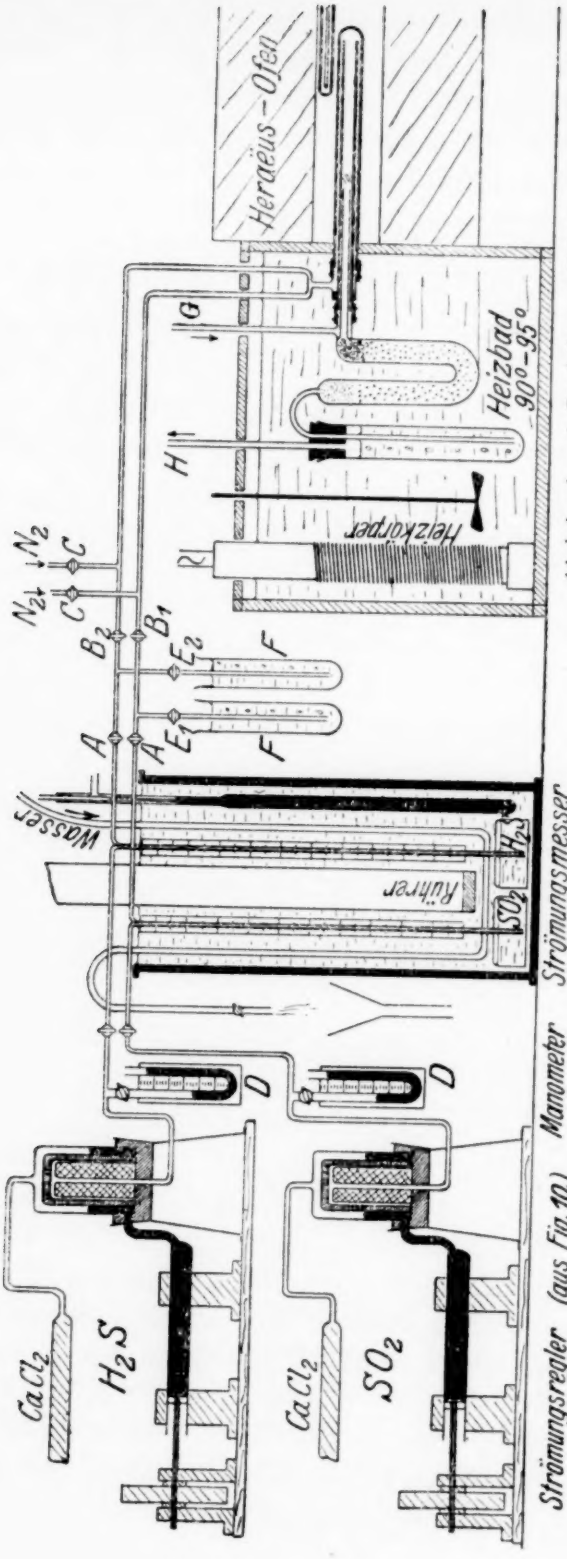

Heraeus-Ofen
Heizbad 90°–95°
Heizkörper
Rührer
Wasser
N_2
N_2
C
C
B_2
B_1
E_2
E_1
A
A
F
F
G
H
R
D
D
$CaCl_2$
H_2S
$CaCl_2$
SO_2
Strömungsregler (aus Fig. 10.)
Manometer
Strömungsmesser (aus Fig. 9.)
Heizbad und Reaktionsgefäß (aus Fig. 13)

Fig. 17

Hand dieses Bildes läßt sich die Durchführung eines Versuchs bequem verfolgen. Zunächst wurden die Hähne *B* geschlossen. Dadurch teilte sich die Anlage in zwei Teile. Der linke Teil wurde nun durch Öffnen der Hähne *A* und *E* mit SO_2 bzw. H_2S ausgespült, desgleichen wurde aus dem rechten Teile durch Öffnen von *C* und *G* die Luft mittels Stickstoff ausgetrieben. Nun wurde der Thermostat auf 20° einreguliert und der Heraeusofen sowie das Heizbad angeheizt. Diese Vorbereitungen dauerten etwa 2 Stunden. Vor Beginn des eigentlichen Versuchs mußte der Druck in beiden Teilen der Apparatur etwa gleich groß gemacht werden, bei Ungleichheit der Drucke würden zu Versuchsbeginn die Strömungsmesser stark ausschlagen. Das wurde in einfacher Weise bewerkstelligt, indem die Hähne *A* geschlossen und *B* geöffnet wurden. Der Stickstoff konnte nun sowohl bei *H* als auch bei *F* austraten. Durch Heben und Senken der Gefäße *F* wurde bewirkt, daß sowohl in *F* als auch bei *H* Gasblasen austreten. Nun war der Druck etwa gleich und es wurde *B* geschlossen und wieder *A* geöffnet. Durch Verändern des Quecksilberspiegels im Strömungsregler ließ sich in den Strömungsmessern die Sperrflüssigkeit bis zum gewünschten Skalenteil einstellen, unter dem in *F* geforderten Druck. Waren alle Vorbedingungen des Versuchs erreicht (Temperatur, Geschwindigkeit usw.), dann wurden zunächst die Hähne *C* geschlossen, wohingegen *G* während des ganzen Versuchs offen blieb. Nun wurden möglichst rasch und gleichzeitig die Hähne E_1 und B_1, E_2 und B_2 geschlossen bzw. geöffnet, so daß SO_2 und und H_2S in den Reaktionsraum übertreten konnten. Während des Versuchs wurden aller 10 Minuten an den Manometern *D* die Drucke abgelesen, unter denen die Gase in die Strömungsmesser eintraten. Bei Beendigung des Versuchs wurden die Hähne *B* geschlossen und durch Öffnen von *C* langsam Stickstoff durch die Apparatur gespült, während Heraeusofen und Heizbad noch auf der Versuchstemperatur belassen wurden. Erst eine halbe Stunde später wurden diese Heizungen abgestellt. Nach dem Erkalten der Apparatur wurde das Filter gewogen und der Inhalt der Vorlage titriert.

Die Ergebnisse einer Reihe solcher Versuche finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

H_2S und SO_2 zusammen erhitzt auf höhere Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gasart	Temperatur °C	Versuchsdauer Minuten	Skalenteil am Strömungsmess.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck d. Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In d. Vorlage wiedergefunden mmol	Differenz von 8 und 9 mmol	Umsetzung %	Schwefel im Filterrohr matom
SO_2	300	120	40	86,5	747,8	834,3	17,1	15,72	1,38	8,1	0,9
H_2S			39,8	60,0		807,8	34,2	32,28	1,94	5,4	1,7
SO_2	450	120	40	88,8	752,2	841,0	17,24	8,33	8,91	51,7	8,49
H_2S			39,8	61,2		813,4	34,5	17,05	17,45	50,6	16,98
SO_2	600	90	40	94,5	752,6	847,1	13,02	3,78	9,24	71,0	8,99
H_2S			39,8	66,4		819,0	26,03	7,58	18,45	70,9	17,99
SO_2	800	75	40	98,0	758,2	856,2	10,96	3,05	7,91	72,2	7,4
H_2S			39,8	69,0		827,2	21,97	6,09	15,88	71,9	14,8
SO_2	1000	90	40	82,9	750,8	833,7	12,83	3,70	9,13	71,1	8,3
H_2S			39,8	56,6		807,4	25,59	7,62	17,97	70,4	16,6

Spalte 8 gibt die laut Eichung der Strömungsmesser angewandte Gasmenge in Millimol wieder und Spalte 10 die hiervon zur Umsetzung verbrauchten Gasmengen ebenfalls in Millimol. Hieraus errechnet sich in Spalte 11 der prozentuale Umsatz. Dieser sollte für H_2S und SO_2 gleich groß sein. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Der im Filterrohr durch Wägung bestimmte Schwefel wurde in Spalte 12 im Verhältnis 1:2 (wie es die Gleichung $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$ erfordert) verteilt. Es sollte nun eigentlich eine Übereinstimmung mit Spalte 10 vorhanden sein. Die Schwefelmengen sind aber stets kleiner, bei 800° und 1000° weichen sie wesentlich ab.

Die kleineren Abweichungen könnten einfach dadurch zu erklären sein, daß das Filter den Schwefel nicht quantitativ zurückhält. Der durchgegangene Schwefel tritt dann in die Schwefelwasserstoff enthaltende Natronlauge ein und kann hier Polysulfid und dieses wiederum mit SO_2 Thiosulfat bilden. Diese Verhältnisse wurden an anderer Stelle (S. 38) genauer studiert und es soll deshalb dort näher darauf eingegangen werden. Für die starken Abweichungen konnte ebenfalls an Hand

späterer Versuche eine befriedigende Erklärung gegeben werden (S. 49).

In Fig. 18 sind die Versuchsergebnisse aus Tabelle 3 (als ausgezogene Kurve) graphisch aufgetragen. Die Abszisse ist die Temperatur, die Ordinate der prozentuale Umsatz in der Richtung

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O,$$

bezogen auf 100 Teile angewandten Schwefelwasserstoff.

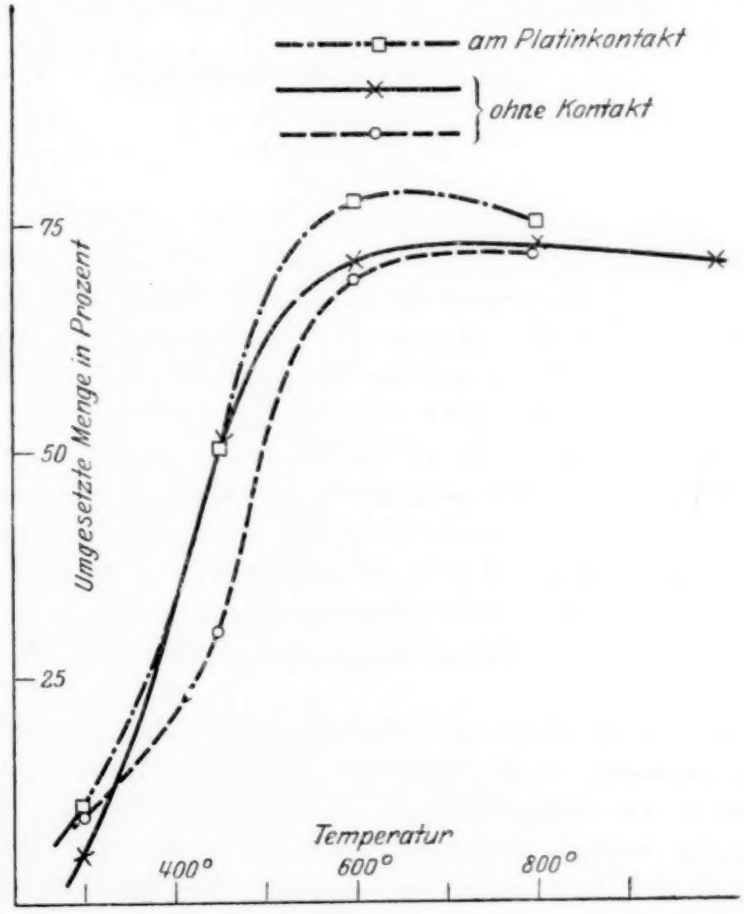


Fig. 18

Man kann nicht ohne weiteres annehmen, daß bei diesen Versuchen das Gleichgewicht bei jeder Temperatur erreicht ist. Denn bei 100° ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch unmerklich klein, sie kann demnach bei 300° — wenn man auch den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit sehr

hoch in Rechnung setzt — noch nicht übermäßig groß geworden sein. Ferner fordert die Thermodynamik, daß Reaktionen mit kleiner Wärmetönung sich in ihrer Gleichgewichtslage mit wechselnder Temperatur nur wenig ändern. Weiterhin schließen sich an das Hydrolysengleichgewicht die Polymerisationsgleichgewichte das Schwefels an, und diese liegen mit fallender Temperatur auf seiten der höher polymerisierten Komponenten, S_2 verschwindet also, sein Partialdruck ist bei 450° bereits sehr klein, so daß das Hydrolysengleichgewicht

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O$$

$$3S_2 \rightleftharpoons S_6$$

$$4S_6 \rightleftharpoons 3S_8$$

mit fallender Temperatur weitgehend nach rechts verschoben sein muß.

Diesen Forderungen entspricht aber in keiner Weise die Kurve der Fig. 18. Es ist also sicherlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb 600° noch nicht groß genug zur Einstellung des Gleichgewichts.

Zur Erreichung dieses Zieles standen zwei Wege offen. Entweder suchte man geeignete Kontaktkörper, oder man verringerte entsprechend die Strömungsgeschwindigkeit, damit das Gasgemisch längere Zeit im Ofen verweilte. Die letztere Art macht aber experimentell Schwierigkeiten, man kommt jedoch zu dem gleichen Ergebnis, wenn man den Reaktionsraum vergrößert.

Um die versuchsbereit dastehende Apparatur auszunützen, wurde zunächst nach Kontakten gesucht. Schwefel ist bekanntlich ein starkes Kontaktgift, und wenn auch ein Kontakt im ersten Augenblicke wirkt, wird er doch sehr bald unwirksam werden. Große Erwartungen wurden infolgedessen in diese Versuche von vornherein nicht gesetzt.

e) Wiederholung der Veruche mit Platin als Katalysator

Als Kontaktkörper wurde ein Platindrahtnetz von sehr dünnem Draht verwendet, das — eng zusammengerollt — in das innere Porzellanrohr (Figg. 17 und 19) eingeschoben wurde.

Da infolge Bruches die Strömungsmesser neu geeicht, also etwas veränderte Strömungsgeschwindigkeiten zugrunde gelegt werden mußten, wurden zum exakten Vergleich die Versuche ohne Kontaktkörper wiederholt. Beide Versuchsreihen sind in Tabelle 4 zusammengestellt und die Ergebnisse in Fig. 18 graphisch wiedergegeben.

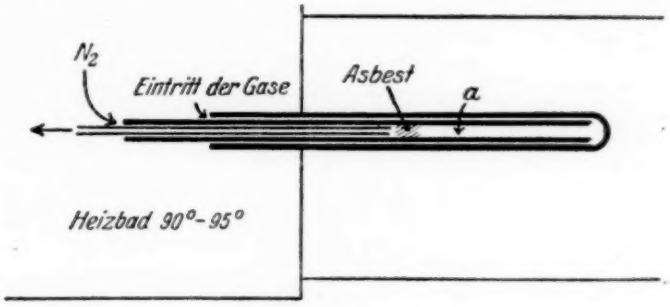


Fig. 19

Aus den Kurven dieser beiden Versuchsreihen in der Fig. 18 sieht man, daß der Platinkontakt nur eine geringe Verschiebung hervorgerufen hat. Seine Wirkung ist also anscheinend unbedeutend. Bei 300° hatte der Kontakt nach dem Versuch vollkommen das gleiche Aussehen wie vorher. Er war blank und silberweiß. Bei 450° und 500° war der Kontakt intensiv blau angelaufen, bei 600° sah er grau und aufgerauht aus und bei 800° war dieser Eindruck verstärkt. Nach jedem Versuch wurde der Kontakt im rauschenden Bunsenbrenner ausgeglüht, wobei nach dem Versuche bei 600° — und wesentlich intensiver nach dem bei 800° — große Mengen SO_3 entwichen.

Von größerem Interesse aber war eine andere Erscheinung. Der Schwefel war bei den kontaktlosen Versuchen stets bis weit in das Filter hineingelangt. Bei den Versuchen bei 450° und 500° mit dem Platinkontakt hingegen erschien er nur zum kleineren Teile in der Vorlage, also mußte nach ihm gesucht werden. Er fand sich im Porzellanrohr kurz hinter dem Kontaktkörper (in Fig. 19 ist diese Stelle mit a bezeichnet). Infolgedessen wurde der Schwefel überhaupt nicht (450°) oder nur unvollständig (500°) bestimmt. Seine quantitative Erfassung wurde nicht versucht, da dadurch die Versuchsergebnisse kaum beeinflußt worden wären.

Tabelle 4.

H_2S und SO_2 zusammen erhitzt auf höhere Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gasart	Temperatur ° C	Versuchsdauer in Minuten	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In der Vorlage wiedergefunden mmol	Differenz von 8 u. 9 mmol	Umsetzung %	Schwefel im Filterrohr matom
Versuche ohne Kontakt											
SO_2	300°	60	38,5	75,9	748,1	824,0	8,33	7,24	1,09	13,1	0,54
H_2S			43,0	54,5		802,6	16,66	15,03	1,63	9,8	1,08
SO_2	450°	60	38,5	78,7	747,4	826,1	8,35	5,73	2,62	31,4	2,34
H_2S			43,0	55,0		802,4	16,66	11,71	4,95	30,7	4,70
SO_2	600°	60	38,5	77,5	745,1	822,6	8,31	2,55	5,76	69,4	5,44
H_2S			43,0	54,1		799,2	16,60	5,19	11,41	68,8	10,88
SO_2	800°	60	38,5	70,5	740,0	810,5	8,19	2,31	5,88	71,8	5,70
H_2S			43,0	47,3		787,3	16,35	4,64	11,71	71,6	11,35
Versuche mit Platinkontakt											
SO_2	300°	60	38,5	76,5	747,3	823,8	8,33	7,29	1,04	12,5	0,53
H_2S			43,0	53,3		800,6	16,63	14,93	1,10	10,2	1,06
SO_2	450°	60	38,5	75,6	745,7	821,3	8,32	4,02	4,30	51,7	nicht be-
H_2S			43,0	54,8		800,5	16,61	8,25	8,36	50,3	stimmt
SO_2	500°	60	38,5	75,9	747,2	823,1	8,46	2,83	5,63	66,6	0,7
H_2S			43,0	51,5		798,7	16,88	5,75	11,13	66,0	1,4
SO_2	600°	60	38,5	74,6	747,2	821,8	8,31	1,85	6,46	77,8	6,11
H_2S			43,0	51,3		798,5	16,59	3,75	12,84	77,4	12,22
SO_2	800°	60	38,5	70,8	738,5	809,3	8,17	1,91	6,26	76,6	5,5
H_2S			43,0	48,0		786,5	16,33	4,20	12,13	74,3	11,0

Über dieses Phänomen wurden wiederum an späterer Stelle (S. 49) weitergehende Erfahrungen gesammelt, so daß eine kritische Betrachtung erst dort angebracht erscheint.

Zunächst wurden weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben, da es schwierig schien, einen geeigneten Kontaktkörper ohne die Nebenerscheinung der Vergiftung zu finden. Es wurde zur Erreichung des Gleichgewichts der zweite Weg eingeschlagen: Es wurde versucht, die Gase längere Zeit auf der Versuchstemperatur zu belassen.

f) Der Gleichgewichtszustand

α) Versuche mit veränderter Verweilzeit des Gasgemisches im Reaktionsraum

Zur Erreichung dieses Zustandes ist der bequemste Weg, wie schon oben angegeben, die Vergrößerung des Reaktionsraumes. Es wurde das bisherige Reaktionsgefäß aus Porzellan durch ein beiderseitig offenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas ersetzt. Der innere Durchmesser dieses Rohres war so gewählt, daß ein hierbei zu verwendendes Quecksilberthermometer gerade noch hineinpaßte. Je weiter nun das Thermometer aus dem Rohre gezogen wurde, um so mehr vergrößerte

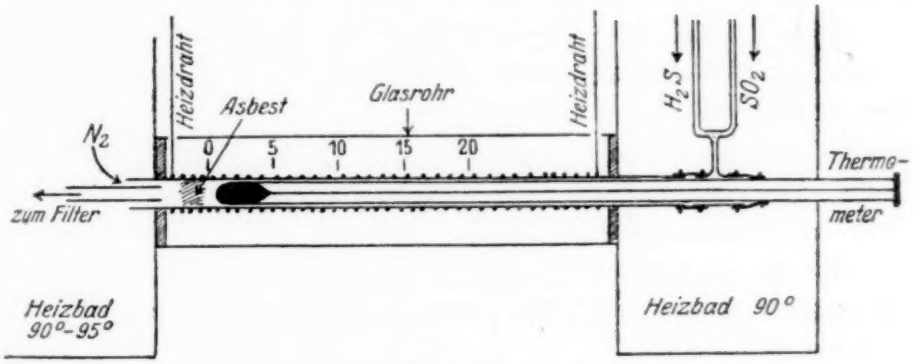


Fig. 20

sich der Reaktionsraum. Das schwer schmelzbare Rohr wurde erst mit zwei Lagen Asbestpapier umwickelt und hierauf wurde sorgfältig eine gleichmäßige Wicklung von Nickelindraht darumgelegt. Diese Wicklung wurde so lange korrigiert, bis die Temperatur in einem größeren Teile des Ofens überall die gleiche war. Das war unschwer vor allem dadurch erreichbar,

daß jegliche Wärmeisolation (Asbest, Kieselgur) über der Wicklung fortgelassen wurde. Einzig, um den Luftzug fernzuhalten, wurde ein weites Glasrohr über den Ofen geschoben (Fig. 20).

Da das Gasgemisch nun von der anderen Seite des Rohres eintrat, wurde dort ebenfalls ein Heizbad (90°) vorgelegt.

Das Thermometer war mit Stickstoff gefüllt, aus Supremax-Glas und bis 700° verwendbar. Es wurde mit dem bisher verwendeten Thermoelement verglichen.

Alsdann wurden die Volumenverhältnisse des Reaktionsrohres ausgemessen und die Temperatur an verschiedenen Stellen des Ofens bestimmt.

In Tabelle 5, Spalte 1 und 2, sind nun zwei Versuche aufgezeichnet, die mit dieser veränderten Apparatur durchgeführt wurden.

Bei dem Versuch 1 befand sich die Thermometerkugel auf dem Punkt *O* des Ofens (siehe Fig. 20). Das Thermometer ließ also nur den Raum zwischen sich und der inneren Ofenwand frei. Bei Versuch 2 war das Thermometer 8,7 cm weit herausgezogen worden. Das frei gewordene Volumen betrug 4,66 ccm, während das Volumen für 8,7 cm Länge bei Versuch 1 0,92 ccm ausmachte. Die Gase verweilten also beim Versuch 2 etwa fünfmal solange im Reaktionsraum.

Man ersieht aus der Tabelle 5 die zunächst erstaunliche Tatsache, daß bei längerem Verweilen des Gasgemisches auf der Versuchstemperatur die Umsetzung von SO_2 mit H_2S geringer ist. Der Unterschied zwischen beiden Versuchen würde noch größer ausgefallen sein, wenn der Versuch 1 auch bei 400° ausgeführt worden wäre. Das war aber nicht möglich, da die Stelle am Thermometer von 400° bei dieser Thermometerstellung gerade von einer Gummiverbindung verdeckt wurde.

Die Erklärung für diese Ergebnisse kann kaum anders sein, als daß der katalytische Einfluß der Gefäßwand eine wesentliche Rolle spielt. Bei Versuch 1 strömen die Gase in dem engen Zwischenraum zwischen Thermometer und Ofenwand in inniger Berührung mit beiden Wandungen durch den Reaktionsraum, während bei Versuch 2 ein großer Teil des Gases infolge seiner geringen inneren Reibung die Wand gar nicht berührt.

Tabelle 5

SO_2 und H_2S zusammen auf höhere Temperaturen erhitzt unter Volumenänderung des Ofens

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nummer des Versuchs	Gasart	Temperatur ° C	Versuchsdauer in Min.	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In d. Vorlage wieder gefunden mmol	Differenz von 9 u. 10 mmol	Umsetzung %	Bemerkungen
1	SO_2	375	60	38,5	70,2	746,6	816,8	8,25	5,1	3,15	38,0	
	H_2S			42,8	47,0		793,6	16,48	10,4	6,08	37	
2	SO_2	400	57	38,5	70,6	739,0	809,6	7,77	5,6	2,17	28	Volumen 5 mal größer als bei Versuch 1
	H_2S			42,8	46,6		785,6	15,51	11,4	4,11	26,5	
3	SO_2	400	56	38,5	69,9	741,8	811,7	7,65	3,7	3,95	51,6	Volumen nicht bestimmt (siehe Text)
	H_2S			42,8	46,5		788,3	15,28	7,63	7,65	51,0	

Die Richtigkeit dieser Deutung beweist das Ergebnis des Versuches 3 in Tabelle 5. Bei diesem wurde nämlich — in Konsequenz des eben Gesagten — der bei Versuch 2 freigebliebene Raum mit feinem Quarzpulver angefüllt, um damit eine möglichst große Oberfläche zu schaffen, wobei gleichzeitig sowohl der Reaktionsraum als auch die Verweilzeit der Gase verkleinert wurden.

Die Reaktion

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3\,S + 2\,H_2O$$

ist also eine typische „Wandreaktion". Mit dieser Erkenntnis war nun auch der gerade Weg vorgezeichnet, die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen.

β) Versuche mit Quarz als Katalysator.

αα) Analytische Methoden.

Aus der Fig. 24 erkennt man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 550° schon sehr groß sein muß. Andererseits muß, will man das Gleichgewicht einfrieren lassen, das Gas den Reaktionsraum möglichst rasch verlassen. Das geschieht durch Überleiten in eine Capillare. Dieser Bedingung wurde bei den bisherigen, nur orientierenden Versuchen nicht entsprochen. Bei den nun folgenden Versuchen ist aber der capillare Austritt der Gase, wenigstens ab 550°, eine unbedingte Notwendigkeit. Dabei ist es aber räumlich schwierig, die Gase noch durch das Filter zu führen, um den Schwefel zu entfernen. Da dessen Bestimmung sowieso nicht genau erzielt werden konnte, so wurde versucht, das Filter überhaupt wegzulassen. Hierbei ist aber zu bedenken, daß nun freier Schwefel in heiße Natronlauge eintritt. Es kann somit Hydrolyse in wäßriger Lösung stattfinden, die, da sie ebenfalls SO_2 und H_2S liefert, die Ergebnisse unbrauchbar macht.

Schwefel löst sich bekanntlich in Natriumsulfidlösung sehr rasch auf zu Polysulfid, und dieses Polysulfid kann man in ebenfalls bekannter quantitativer Reaktion mit Sulfit durch Erhitzen in Thiosulfat überführen. Es wäre somit möglich, statt der reinen 10 prozent. Natronlauge eine Sulfidlösung bekannten Gehaltes vorzulegen, um den Schwefel durch Polysulfidbildung unschädlich zu machen. Es kam hierbei also darauf an, festzustellen, welche von beiden Reaktionen rascher verläuft, die Hydrolyse oder die Polysulfidbildung. Überdies könnte sich auch

freier Schwefel direkt an Sulfit zu Thiosulfat addieren. Zu diesem Zwecke wurde

1. Schwefel mit Natronlauge,
2. Schwefel mit Natriumsulfidlösung und
3. Schwefel mit Sulfitlösung

je eine Stunde lang gekocht. Des lebhaften Rührens wegen und um die Luftoxydation auszuschließen, wurde ein rascher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Zu 1. Es wurden angewandt 70 ccm 30 prozent. NaOH und 30,83 matom reiner Schwefel (durch Destillation gereinigt). Die Reaktion verlief langsam, die Lösung färbte sich nur ganz allmählich gelb, ein Teil des Schwefels war übriggeblieben. Das gebildete Polysulfid wurde dann quantitativ in Thiosulfat übergeführt, indem die gesamte Lösung mit 50 ccm einer Sulfitlösung bekannten Gehaltes unter Mannitzusatz so lange auf etwa 50° erwärmt wurde, bis sie sich vollkommen entfärbt hatte. In dieser Lösung wurden alsdann gefunden:

33,08 mmol SO_2
8,50 „ H_2S
13,20 „ Thiosulfat

Nimmt man zunächst eine Hydrolyse des Schwefels an

$$3\,S + 2\,H_2O = 2\,H_2S + SO_2,$$

dann müssen entsprechend 8,5 mmol H_2S 4,25 mmol SO_2 gebildet worden sein. Die Bildung von Thiosulfat geht gemäß der Reaktion

$$\text{Polysulfid-S} + SO_2'' = S_2O_3''$$

vor sich. 13,2 mmol Thiosulfat entsprechen also sowohl 13,2 matom Schwefel, als auch 13,2 mmol vorhanden gewesenem SO_2. Vor der Thiosulfatbildung sind also vorhanden gewesen:

Gefundenes SO_2	33,08 mmol
Zu Thiosulfat umgesetzt . .	13,20 „
Sa.	46,28 mmol SO_2
In 50 ccm Sulfitlösung wurden angewandt	41,76 „ „
Diff.	4,52 mmol SO_2

4,52 mmol SO_2 sollten also aus der Hydrolyse entstanden sein, gefunden wurden 4,25 mmol, das damit in genügender Übereinstimmung steht.

Beim Kochen von Schwefel in Natronlauge treten demnach nacheinander folgende Vorgänge ein:

1. Hydrolyse,
2. Polysulfidbildung,
3. Thiosulfatbildung.

Von dem angewandten Schwefel, 30,83 matom, waren

8,5 + 4,25 =	12,75 matom	verbr. zur Hydrolyse . . .	40 %
	13,20 „	„ zum Polysulfid . .	42 „
	5,40 „	übriggeblieben	18 „
	Sa. 31,35 matom	Schwefel	
	Angewandt 30,83 „	„	

Zu 2. Es wurde eine Lösung verwandt, bestehend aus

750 ccm Wasser,
300 g Natronlauge (Gehe, purum)
300 g Natriumsulfid, purum ($Na_2S \cdot 9$ aq.).

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie unter 1. mit wechselnden Schwefelmengen ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 6 als Nr. 1 und 2 zusammengestellt.

Die Reaktion verlief sehr rasch, der Schwefel war sehr bald vollkommen verschwunden, die Lösung sah tief gelb aus. 50 ccm der ursprünglichen Natriumsulfidlösung enthielten

25,67 mmol H_2S
3,33 „ SO_2
1,14 „ Thiosulfat

Die Tabelle 6 bedarf wohl nach dem Vorhergesagten kaum einer weiteren Erklärung. Aus ihr ist ersichtlich, daß der Schwefel in glatter und rascher Reaktion zu Polysulfid gebunden wird, und daß dieses dann mit Sulfit sich quantitativ zu Thiosulfat umsetzt. Eine Hydrolyse ist bei den hier angewandten Mengenverhältnissen nicht ersichtlich. Aus diesem Grunde wurde das bei den bisherigen Gleichgewichtsversuchen stets in einigen Zehntelmillimol vorhandene Thiosulfat, das als Reaktionsprodukt des durch das Filter gegangenen Schwefels mit dem in der Natronlauge bereits vorhandenen H_2S und SO_2 angesehen werden konnte, als verschwundenes SO_2 berechnet (vgl. hierzu S. 22 und 48).

Zu 3. In Tabelle 6 sind zwei Experimente mit Sulfit und Schwefel als Versuch 3 und 4 eingetragen. Die verwendete Lösung enthielt:

700 g H_2O
300 g NaOH (Gehe, purum)
30 g $K_2S_2O_5$
10 g Mannit

Der Prozeß verlief verhältnismäßig langsam. Es zeigte sich, daß der größte Teil des Schwefels direkt mit dem Sulfit zu Thiosulfat reagierte, während eine geringe Hydrolyse nebenherlief.

Es ist also möglich, den im Gleichgewicht befindlichen Schwefel durch Vorlegen einer Natriumsulfidlösung rasch in Polysulfid ohne wesentliche Nebenreaktionen überzuführen. Um dieses nun gleich in Thiosulfat zu verwandeln, wurde in

die Vorlage auch ein Überschuß an Sulfit gegeben. Für die folgenden Versuche diente eine Lösung, die durch Lösen von 50 g $K_2S_2O_5$ und 10 g $Na_2S.9$ aq (purissimum pro analysi Merck) in je $^1/_2$ Liter 10 prozent. Natronlauge (e natrio, schwefelfrei) und anschließendem Zusammengeben beider Lösungen hergestellt war. Außerdem wurde die Lösung mit 20 g Mannit versetzt. Diese Lösung hielt sich nicht konstant, sie änderte sich innerhalb von 24 Stunden bereits um kleine Beträge, deshalb wurde ihr Gehalt vor jedem Versuche neu bestimmt. Nach Beendigung der Versuche wurde die Lösung in einer nicht mit besonderer Sorgfalt verkorkten Flasche beiseite gestellt. Nach 14 Tagen war sie intensiv gelb gefärbt, die Ursache der Titeränderung war demnach wahrscheinlich die Luftoxydation.

ββ) Durchführung einer Versuchsreihe zwischen den Temperaturen von 379° und 542°

Der Versuch Nr. 3 der Tab. 5 zeigte, daß Quarzpulver ein scheinbar guter Kontakt für die Einstellung des Hydrolysengleichgewichts des Schwefels ist. Damit ist aber noch nicht erwiesen, daß sich bei diesem Versuch das Gleichgewicht nun wirklich eingestellt hat. Ein jeder Kontakt hat seine bestimmte Wirkungstemperatur, bei Temperaturen unter dieser

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr. des Versuchs	Angewandt:				Gefunden:			Berechnet:			
	Schwefel matom	H_2S mmol	Thios. mmol	SO_2 mmol	H_2S mmol	SO_2 mmol	Thios. mmol	Thios.-SO_2 mmol (8—4)	SO_2 aus Hydrolyse mmol (6—3)	angew. SO_2 mmol (7+9—10)	angew. S matom
1	9,35	25,67	1,14	30,50	25,51	21,91	10,29	9,15	—	31,06	9,15
2	10,96	25,67	1,14	24,19	25,79	13,31	12,54	11,40	—	24,71	11,40
3	14,95	—	—	18,51	1,8	7,03	11,50	11,50	0,90	17,57	14,20
4	17,50	—	—	26,43	2,83	14,50	13,50	13,50	1,41	26,59	17,74

schwächt sich die Wirkung ab, die Gase müssen also dann längere Zeit mit dem Kontakt in Berührung bleiben. Es wurde deshalb zunächst eine Versuchsreihe bei 420° vorgenommen, bei der der Reaktionsraum mitsamt dem Kontakt von Versuch zu Versuch so lange verlängert wurde, bis die Versuchsergebnisse sich nicht mehr änderten. Dann durfte angenommen werden, daß das Gleichgewicht praktisch erreicht war.

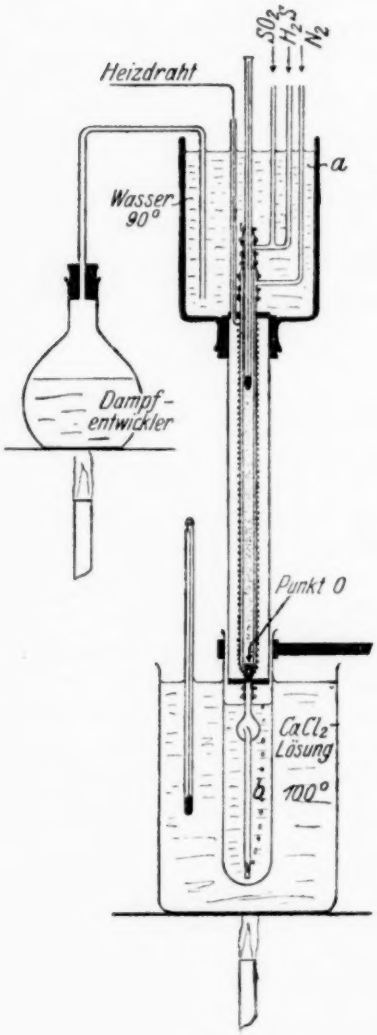


Fig. 21

Bei diesen Versuchen wurde gleichzeitig aus Gründen der Zeitersparnis der apparative Aufbau wesentlich verändert. Da das Schwefelfilter in Wegfall kam, konnte das Heizbad bedeutend verkleinert werden. Es diente dazu von jetzt ab ein großes Becherglas, in das der Ofen etwas eintauchte. Der Ofen wurde senkrecht angeordnet. Da die eintretenden Gase auch auf 90° vorgeheizt werden mußten, wurde am oberen Ofenteile mit Hilfe einer abgesprengten, weithalsigen Flasche ein Wasserbad hergestellt, das mit Dampf beheizt wurde (vgl. Fig. 21).

Bei dieser Versuchsanordnung war es möglich, bei Versuchsbeendigung den Ofen auf Temperatur zu belassen, die Vorlage zu wechseln und einen neuen Versuch anzuschließen, während bisher immer der Ofen auskühlen mußte, da sonst die zwischen Ofen und Wasserbad nötige — hier also wegfallende — Gummiverbindung abschmorte.

Das Reaktionsgefäß, wiederum aus schwer schmelzbarem Glase, war am unteren Ende zu einer Capillare ausgezogen, durch die das Gasgemisch infolge der großen Strömungs-

geschwindigkeit rasch an Stellen niederer Temperatur gebracht, also abgeschreckt wurde. Dieses Reaktionsgefäß wurde in ein gut passendes zweites, ebensolches Rohr gesteckt. Zwischen beiden strömte der wie bisher zum Verdünnen der den Reaktionsraum verlassenden Gase erforderliche Stickstoff und vereinigte sich mit diesen an der unteren capillaren Öffnung des Reaktionsraumes. Dieser Stickstoff trat vermittelst eines T-Stückes durch das Rohr *a* ein. Das zweite Rohr wurde mit einer Schicht Asbestpapier und dann mit Heizdraht (in Bandform, sogen. Cekas-Material) umwickelt und über das Ganze war ein weites, oben mit Gummistopfen, unten mit einer schmalen Korkplatte verschlossenes Glasrohr gesteckt. Der innere Ofenraum war gefüllt mit Quarzpulver. Zu seiner Herstellung wurde reiner Bergkrystall im Porzellanmörser zerstoßen und nur der zwischen den beiden Messingdrahtnetzsieben von 180 und 305 Maschen/qcm verbleibende Anteil verwendet.

Das Gasgemisch trat alsdann in das Rohr *b*, dessen Kugel mit dem inneren Rohransatz verhinderte, daß geschmolzener Schwefel weiter nach unten gelangen konnte, wo er die Austrittsöffnung verstopft hätte. Um ein zu rasches Verdampfen zu verhindern, wurde als Heizbad eine ziemlich gesättigte Chlorcalciumlösung verwendet.

Der Ofen wurde zuerst wiederum auf Temperaturkonstanz in allen seinen Teilen geprüft. Da nun aber zwei solcher Öfen hergestellt werden mußten, ehe die zur Einstellung des Gleichgewichts geeignete Einrichtung erreicht war, so sei nur die Temperaturkurve des zuletzt verwendeten angegeben. Bei diesem Ofen betrug die Länge der Quarzschicht 65 cm, die gesamte Apparatur war demzufolge etwa 200 cm hoch, und es mußte infolgedessen ein besonders langes Thermoelement aus Kupfer–Konstantan hergestellt werden, das mit dem bisher benutzten Platin–Platinrhodium-Element verglichen wurde.

Tabelle 7 gibt die im Ofen festgestellten Temperaturverhältnisse an. Punkt 0 ist die in Fig. 21 näher bezeichnete tiefste Stelle des Ofens.

Tabelle 7

Temperaturverhältnisse im Ofen

Entfernung vom Punkt 0 in cm	0	5	10	15	20	25	30
Temperatur in ° C	475	475	474	480	485	491	489
Entfernung vom Punkt 0 in cm	35	40	45	50	55	60	65
Temperatur in ° C	491	491	488	487	489	493	486

Eine größere Gleichmäßigkeit zu erreichen, macht Schwierigkeiten. Sie ist aber — wie im theoretischen Teile an den Temperaturkurven gezeigt werden kann — auch gar nicht erforderlich. Die nun mit dieser neuen Apparatur gemachten Versuche sind in der Tabelle 8 niedergelegt.

Die Versuche Tabelle 8 Nr. 1—6 wurden in einem Ofen ausgeführt, dessen Quarzpulverschicht 37,7 cm lang war. Bei Versuch 3 und 4 ist die Strömungsgeschwindigkeit der Gase etwa 0,58 mal so groß als bei 1 u. 2, während die Zunahme des prozentualen Umsatzes (Spalte 16) nur etwa 4% beträgt; nimmt man noch den Versuch 3 der Tabelle 5 (S. 37) zu Hilfe, bei dem die Quarzschicht 8,7 cm lang war, dann kann man einen Kurvenzug festlegen, der die Abhängigkeit des prozentualen Umsatzes von der Länge der Quarzschicht (bzw. Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum) dartut (vgl. Fig. 22).

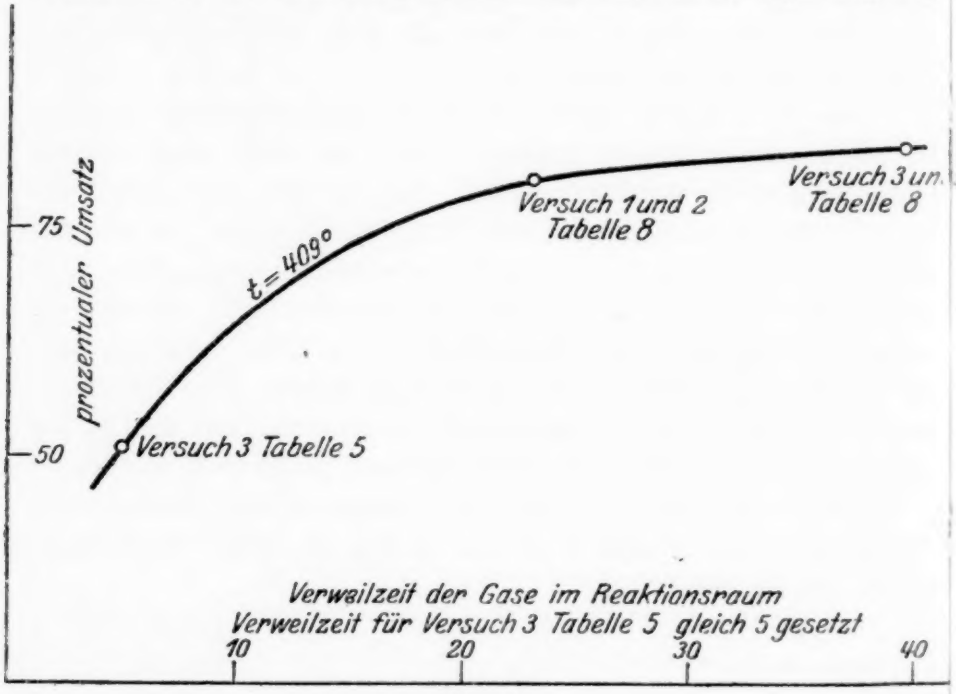


Fig. 22

Wie zu erwarten war, zeigt sich, daß die Kurve asymptotisch in eine Parallele zur Abszisse übergeht, und daß der Abstand dieser Parallele von der Abszisse — also der Gleichgewichtszustand — mit Versuch 3 und 4 (Tabelle 8) wahrscheinlich schon (innerhalb der Versuchsfehler) erreicht ist, also auch eine bedeutende Verlängerung der Quarzpulverschicht kaum wesentlich andere Versuchsergebnisse zeitigen wird. Mit um so größerer Sicherheit kann man nun für 460° (Versuch 5—7) annehmen, daß unter gleichen Bedingungen der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei Versuch 7 wurde aktive Kieselsäure von der gleichen Korngröße als das Quarzpulver verwendet. Diese aktive Kieselsäure war nach dem Versuche tief gelb gefärbt, und zwar nahm die Intensität der Färbung ganz auffällig zu von der Eintrittsstelle der Gase bis zum unteren Ende des Ofens (Punkt 0 der Fig. 21, S. 42), dort waren die Teilchen fast schwarz. Die aktive Kieselsäure hatte also Schwefel adsorbiert. Da hierin aber die Möglichkeit einer Verschiebung des Gleichgewichts bestand, indem ein Teil des Schwefels infolge Adsorption aus der Gasphase verschwindet, so wurde von einer weiteren Verwendung der aktiven Kieselsäure abgesehen.

Die nächsten Versuche (8—10) mit 65 cm Quarzpulverschicht konnten wegen einer den Temperaturpunkt 409° am Thermometer verdeckenden Gummiverbindung nur bei 430° ausgeführt werden. Sie liegen aber durchaus auf dem Kurvenzuge der vorhergehenden Versuche von 409° und 460° (vgl. Fig. 23).

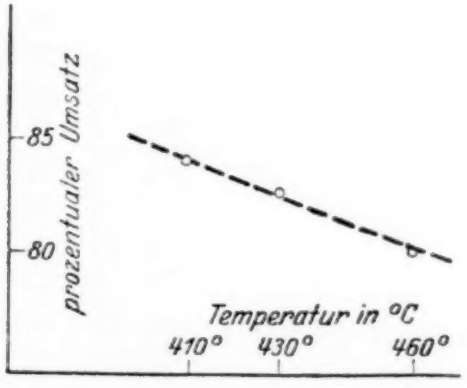


Fig. 23

Tabelle

Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes SO_2 und H_2S bei

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art des Kontaktes u. seine Länge in cm	Temperatur ° C	Vers.-Dauer Minuten	Art des Gases	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer D mm Hg	red. Barometerstand mm Hg
1	Quarzpulver 37,7	409	49	SO_2 H_2S	38,5 42,8	72,1 48,5	745,4 745,4
2	„	409	60	SO_2 H_2S	38,5 42,8	72,1 48,2	749,0 749,0
3	„	409	84	SO_2 H_2S	20,5 21,0	48,6 35,0	750,9 750,9
4	„	409	79	SO_2 H_2S	20,5 20,8	49,2 36,5	750,0 750,0
5	„	460	120	SO_2 H_2S	20,5 20,8	48,5 34,8	752,1 752,1
6	„	460	120	SO_2 H_2S	20,5 20,8	49,9 36,5	753,3 753,3
7	Aktive Kieselsäure 37,7	460	90	SO_2 H_2S	20,5 20,8	48,5 34,7	752,0 752,0
8	Quarzpulver 65	430	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	76,8 53,2	740,5 740,5
9	„	430	53	SO_2 H_2S	38,0 42,6	78,2 54,7	740,5 740,5
10	„	430	91	SO_2 H_2S	20,5 20,8	53,7 39,4	746,0 746,0
11	„	490	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	81,6 58,1	746,0 746,0
12	„	490	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	82,4 59,0	746,0 746,0
13	„	542	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	87,6 64,0	753,0 753,0
14	„	542	61	SO_2 H_2S	38,0 42,6	87,7 64,4	752,8 752,8
15	„	379	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	84,1 61,3	753,1 753,1
16	„	379	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	85,3 61,8	753,0 753,0

8

Gegenwart von Kontaktkörpern auf höhere Temperaturen erhitzt

9	10	11	12	13	14	15	16
Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	Vorgelegt mmol	In d. Vorlage wiedergef. mmol	Differenz von 11 u. 12 mmol	Differenz von 10 u. 13 mmol	Umsetzung %	Umsetzung % im Mittel
817,5	6,75	22,58	23,91	1,33	5,42	80,2	
793,9	13,47	13,05	15,63	2,58	10,89	80,8	80,3
821,1	8,30	22,58	24,23	1,65	6,65	80,2	
797,2	16,55	13,05	16,33	3,28	13,27	80,2	
799,5	6,79	22,58	23,62	1,04	5,75	84,7	
785,9	13,64	12,85	14,94	2,09	11,55	84,7	83,9
799,2	6,39	22,58	23,66	1,08	5,31	83,3	
786,5	12,76	12,85	15,02	2,17	10,59	83,0	
800,6	9,74	22,58	24,30	1,72	8,02	82,4	
786,9	19,36	12,35	15,73	3,38	15,98	82,5	
803,2	9,76	22,58	24,52	1,94	7,82	80,2	81,1
789,8	19,46	12,35	15,51	3,16	16,30	83,8	
800,3	7,40	22,58	24,12	1,54	5,86	78,2	
786,7	14,76	12,20	15,42	3,22	12,54	79,2	
817,3	8,17	—	—	—	Differenz von 10 u. 12	—	
793,7	16,39	—	3,10	—	13,29	81,2	
818,7	7,22	—	1,29	—	5,93	82,1	82,6
795,2	14,48	—	2,59	—	11,89	82,1	
799,7	7,37	—	1,13	—	6,24	84,6	
785,4	14,67	—	2,49	—	12,18	83,0	
827,6	8,28	—	2,00	—	6,28	75,9	
804,1	16,58	—	3,75	—	12,83	77,4	77,0
828,4	8,28	—	1,89	—	6,39	77,2	
805,0	16,58	—	3,72	—	12,86	77,6	
840,6	8,41	—	2,45	—	5,96	70,8	
817,0	16,85	—	4,70	—	12,15	72,1	72,0
840,5	8,54	—	2,44	—	6,10	71,4	
877,2	17,14	—	4,61	—	12,53	73,2	
837,2	8,37	—	1,30	—	7,07	84,05	
814,4	16,79	—	2,63	—	14,16	84,4	83,8
838,3	8,38	—	1,43	—	6,95	83,0	
814,8	16,81	—	2,75	—	14,06	83,7	

Das Gleichgewicht ist somit bei 430° erreicht. Die Versuche 1—7 sind eine Auswahl aus einer größeren Zahl von Experimenten. Es wurden nur solche Versuche in Tabelle 8 aufgeführt, bei denen in der Vorlage des H_2S und SO_2 im Verhältnis 2:1 gefunden wurde, der prozentuale Umsatz, Spalte 16, aus SO_2 und H_2S berechnet, also übereinstimmte. Einmal treten bei einer so ausgedehnten Apparatur viel eher Fehler auf, andererseits spielen hier die Titrationsfehler bei so kleinen Mengen SO_2 und H_2S (vgl. Spalte 13, Tabelle 8) eine große Rolle, schon 2—3 Zehntel Millimol Differenz ergeben um 3—4% geringeren Umsatz in Spalte 15.

Es zeigte sich ferner, daß die Thiosulfatbildung aus SO_2 und Schwefel nur verschwindend gering ist, daß also die Vorsichtsmaßregel, den durch das Rohr *b* (Fig. 21, S. 42) gehenden

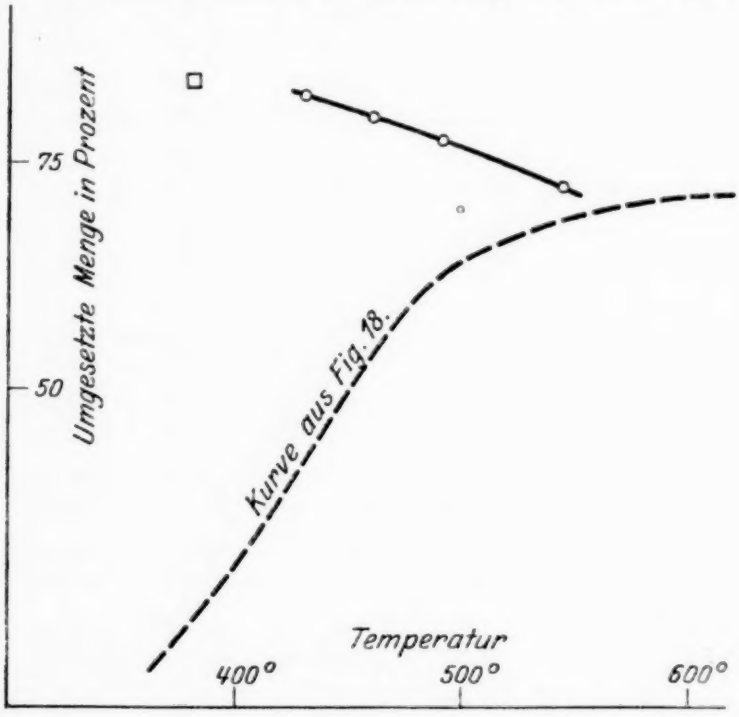


Fig. 24

Schwefel mit Na_2S abzufangen, bei diesen Temperaturen nicht nötig ist. Fast aller Schwefel hatte sich in der Kugel niedergeschlagen. Diese Vorsichtsmaßregel erforderte ja eine weitere Titration, schaffte also eine neue Fehlerquelle, und außerdem ist es schwierig, eine so kleine Differenz großer Absolutwerte

exakt zu bestimmen. Bei den Versuchen Nr. 8—16 wurde deshalb nur 10 prozent. Natronlauge vorgelegt.

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 8 sind nun in das Koordinatensystem der Fig. 24 eingeordnet.

Die beiden Versuche 15 und 16 sind ebenfalls noch in Fig. 24 als □ eingezeichnet. Wenn man die Kurve verlängert, sieht man — wie zu erwarten war — daß der Gleichgewichtszustand bei 379° noch nicht ganz erreicht ist. Es ist aber fraglich, ob eine Extrapolation nach Temperaturen unter 430° überhaupt zulässig ist. Wie in Fig. 1 zu erkennen ist, ändert die S_2-Partialdruckkurve gerade bei 400° ihre bisherige Richtung, so daß die Kurve in der Fig. 24 vermutlich nach oben schwenkt.

Außerdem wurden noch zwei weitere Versuche bei 592° durchgeführt, die aus Gründen, die im folgenden dargelegt sind, nicht in Tabelle 8 aufgenommen wurden.

γγ) Über das Verhalten des austretenden Sehwefeldampfes

In Fig. 25 ist der untere Teil des in Fig. 21 dargestellten Ofens nochmals wiedergegeben. Bei diesen Versuchen (592°) schied sich nun höchsteigenartigerweise an der mit *a* bezeichneten Stelle der inneren Wand des großen Reagenzglases eine beträchtliche Menge Schwefel ab, während ein anderer Teil als Rauch entwich. Diese Stelle war infolge des eintauchenden Ofens sehr heiß. Der untere Teil der Wandung (mit *b* bezeichnet) war scharf abgegrenzt gegen den oberen Teil *a*, vollkommen schwefelfrei. Teil *b* war, wie aus der Zeichnung sofort zu entnehmen ist, 100° heiß. Außerdem hatte sich in der Kugel *c* ein kleiner Tropfen Schwefel abgeschieden, der von weiter oben langsam herabgeflossen kam. Dieser Tropfen erstarrte erst beim Abkühlen der Apparatur. Man konnte eine Zeitlang

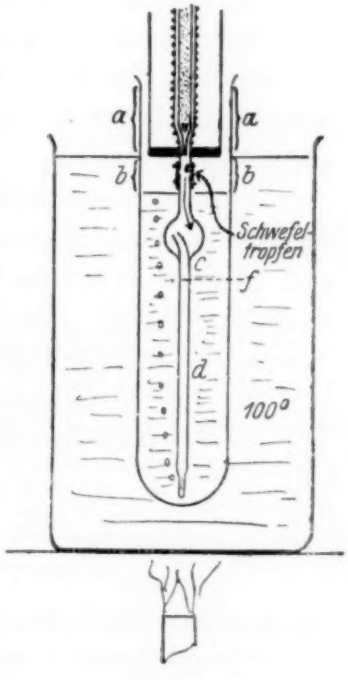


Fig. 25

deutlich in diesem Tropfen Krystalle erkennen. Das übrige Rohr *d* war — wie bei den anderen Versuchen auch — nur mit einer hauchdünnen Schicht Schwefel bedeckt. In der vorgelegten Sulfid–Sulfit-Lösung hatten sich 4,5 Millimol Thiosulfat gebildet, eine im Verhältnis zu den bisherigen Versuchen mit 0,2—0,3 Millimol ganz beträchtliche Menge. Der größere Teil des Schwefels war aber ungehindert durch die 100° heiße Natronlauge hindurchgegangen.

Es drängte sich zunächst die Frage auf, warum diese Schwefelabscheidung hinter der Natronlauge nicht auch bei den Versuchen S. 30 (Tabelle 3, Fig. 18) beobachtet worden ist. Der Unterschied zwischen beiden Versuchsanordnungen besteht darin, daß bei den früheren Versuchen ein Filter zum Auffangen des Schwefels angewandt wurde. Deshalb wurden die Versuche bei 592° so wiederholt, daß nun das Rohr *d* als Schwefelfilter diente und dazu bis zur Stelle *f* oben mit gröberem, unten mit feinerem Quarzpulver gefüllt wurde. Nach 20 Minuten Versuchsdauer war das Rohr *d* verstopft. Es hatte sich wiederum der kleinere Tropfen Schwefel in *c* abgesetzt, die übrige Glaswand war fast klar geblieben, während sich bei *f*, also am Anfange des Filters, sehr viel Schwefel niedergeschlagen hatte, der nur wenige Millimeter tief in das Filter eingedrungen war. Die Verstopfung war bei den Versuchen S. 30 nicht eingetreten, weil dort das Filter viel breiter war.

Bei Anwendung eines sehr groben Quarzpulvers — um die Verstopfung zu vermeiden — trat die gleiche Erscheinung ein. Es ist ersichtlich, daß hier kein einfacher Filtrationsvorgang vorliegt. Es müssen andere Gründe sein, die dieses Verhalten des Schwefels erklären.

In dem Reaktionsraume haben sich, wie nach den bisherigen Versuchen anzunehmen ist. die Gleichgewichte

$$1.\quad 4\,H_2S + 2\,SO_2 \rightleftharpoons 3\,S_2 + 4\,H_2O$$
$$2.\quad 3\,S_2 \rightleftharpoons S_6$$
$$3.\quad 4\,S_6 \rightleftharpoons 3\,S_8$$

eingestellt. Es besteht nun die Möglichkeit, daß durch den capillaren Austritt nicht nur das erste, sondern auch die anderen beiden Gleichgewichte eingefroren sind. Der als S_8

im eingefrorenen Gleichgewichtszustande befindliche Schwefel schied sich nun als Tropfen in *c* ab, während eine Abscheidung von S_2 oder S_6 mit ihren viel tiefer anzunehmenden Siedepunkten noch nicht eintreten kann. Die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$S_2 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_8$$

sind bei 100° noch sehr klein, erst an der Stelle *a* werden die Gase wieder höher erhitzt, dort wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder groß, es kann sich im Gleichgewicht S_8 bilden und abscheiden.

Wenn sich nun weiterhin in dem in *d* vorgelegten groben Quarzpulver sofort aller Schwefel abschied, so ist anzunehmen daß die Reaktionsgeschwindigkeit

$$S_2 \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_8$$

katalytisch durch den Quarz beschleunigt wird.

Vollkommen im Einklange damit steht auch die Beobachtung, daß in dem Rohre *d* weder Schwefelnebel noch brauner Schwefeldampf zu erkennen war, das Gas war optisch leer und farblos.

Entspricht diese Erklärung wirklich den Tatsachen, dann müßte es möglich sein, die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels bei gewissen Temperaturen durch Einfrierenlassen zu bestimmen, und es könnten somit die diesbezüglichen Druckmessungen Preuners (vgl. S. 3) eine experimentelle Bestätigung erfahren. Außerdem wäre es vielleicht möglich, die Polymerisationswärme des Schwefels direkt zu messen.

Versuche in dieser Richtung hätten zu weit vom Wege abgeführt und wurden unterlassen.

δδ) Durchführung einer Versuchsreihe bei Temperaturen höherer Reaktionsgeschwindigkeit

Aus der in Fig. 24 mit eingezeichneten Kurve aus Fig. 18 ersieht man, daß bei 550° etwa die mit Katalysator erhaltenen Umsatzwerte den ohne solchen gewonnenen sehr nahe kommen, daß man sich also bei 550° schon im Gebiete größerer Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts befindet. Der Kontakt spielt hier demnach nicht mehr eine so wichtige Rolle, die Reaktion im Gasraum tritt nunmehr wesentlich in Erscheinung. Je höher nun die Versuchstemperatur gewählt

wurde, um so weniger hatte man freilich bei der bisher be nützten Apparatur (Fig. 21) die Gewähr, daß die Abkühlun rasch genug erfolgte. Eine Temperaturmessung an der be treffenden Stelle ist nur schwer möglich, eine Kontrolle übe den Temperaturabfall aber unbedingt nötig.

Deshalb wurde ein neuer Apparat hergerichtet, der ein Temperaturmessung am Capillarausgang gestattete, und be dem gleichzeitig die Capillare beliebig stark gekühlt werde konnte. Dieser Apparat mußte aus Quarzglas bestehen. Di Firma W. C. Heraeus hat ihn nach besonderen Angabe hergestellt. Er bestand aus drei einzelnen Teilen, die alle au durchsichtigem Quarzglase geblasen waren. Quarzglas wurd deshalb verwendet, weil

1. höhere Temperatur erreicht werden sollte,
2. bei der raschen Abkühlung mit Wasserdampf der Teil — wenn er aus Glas gewesen wäre — ganz sicher ge sprungen wäre, und
3. weil man in den Apparat hineinsehen konnte.

Fig. 26 stellt den Apparat dar.

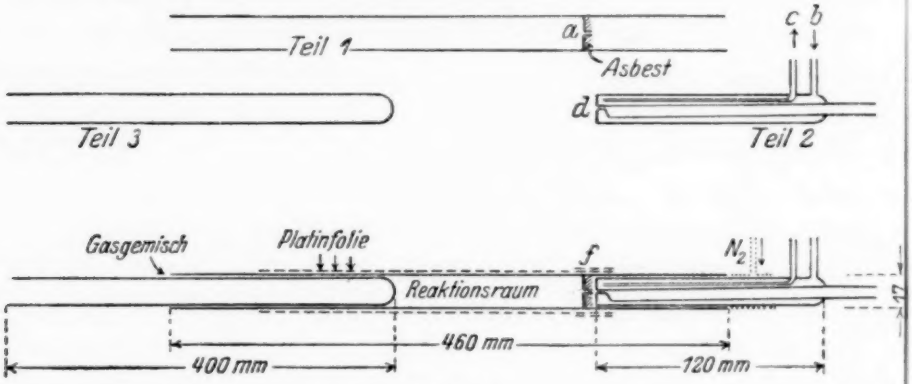


Fig. 26

Teil 1 besaß bei *a* eine Scheidewand mit eingesetzte 3 mm langer Capillare von 0,5 mm Durchmesser. Der frei Raum dahinter wurde mit Asbest angefüllt (zur bessere Wärmeisolation). Das Rohr wurde mit Asbestpapier um wickelt, als Heizkörper diente ein Spiralband aus Platinfoli

Teil 2 war der Kühler. Er paßte gut in das Rohr 1 Bei *c* wurde die durch *b* eintretende Luft, zur stärkere

Kühlung mit Wasserdampf beladen, scharf abgesaugt. Die Capillare bei *d* hatte die gleichen Ausmaße wie die in Teil 1.

Teil 3 trug das Thermoelement Platin/Platinrhodium und war ebenfalls gut in das Rohr 1 eingepaßt, andernfalls nämlich wären die Gase zurückdiffundiert und es hätte sich dann an Stellen niederer Temperatur Schwefel abgeschieden.

In der vierten Abbildung sind die drei Teile in ihrer gegenseitigen Anordnung dargestellt. Durch ein T-Stück aus Glas trat der zum Verdünnen nötige Stickstoff ein. Die Platinwicklung mußte bei *f* verstärkt werden, da der Temperaturabfall infolge der lebhaften Kühlung sonst bereits im Ofen sehr groß war.

In Fig. 27 ist die Gesamt-Apparatur dargestellt. Nach dem bisher Gesagten und der Beschreibung der Fig. 20 geht

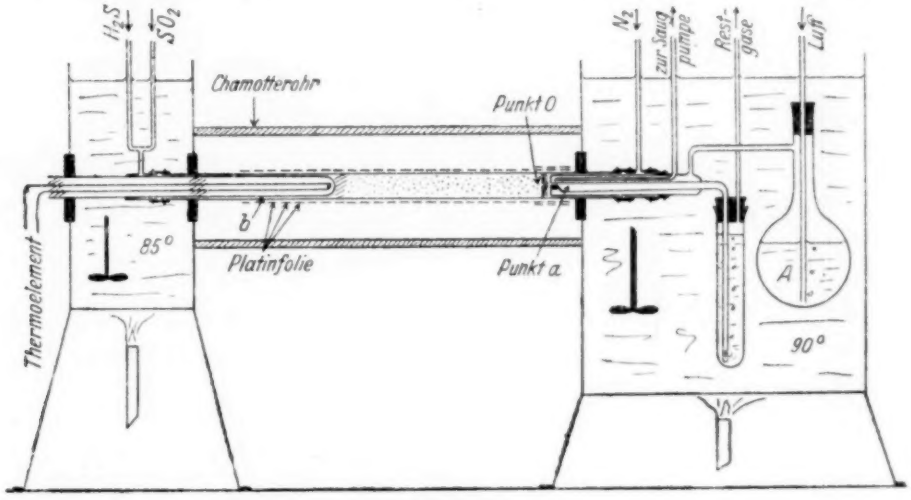


Fig. 27

die ganze Arbeitsweise aus der Fig. 27 deutlich hervor, und die damit angestellten Experimente sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die zunächst wieder vorgenommene Einstellung des Ofens in seiner ganzen Länge auf gleiche Temperatur ist in Tabelle 9 dargelegt.

Tabelle 9

Entfernung von Punkt 0 in cm	0	5	10	Punkt *a*
Temperatur	728	725	725	220°

Tabelle

SO_2 und H_2S zusammen erhitzt auf Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art des Kontaktes u. seine Länge in cm	Temperatur ° C	Vers.-Dauer Minuten	Art des Gases	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg
1	Quarzpulver	600	60	SO_2	38,0	74,0	742,0
				H_2S	42,6	50,6	742,0
2	„	600	60	SO_2	38,0	75,6	742,0
				H_2S	42,6	52,3	742,0
3	„	600	60	SO_2	38,0	79,0	742,5
				H_2S	42,6	56,3	742,5
4	„	600	60	SO_2	38,0	77,9	741,6
				H_2S	42,6	55,2	741,6
5	„	653	60	SO_2	38,0	78,3	751,0
				H_2S	42,6	58,2	751,0
6	„	650	60	SO_2	38,0	77,8	751,0
				H_2S	42,6	56,8	751,0
7	„	700	60	SO_2	38,0	75,5	743,8
				H_2S	42,6	52,5	743,8
8	„	700	60	SO_2	38,0	75,7	749,0
				H_2S	42,6	52,5	749,0
9	Ohne Kontakt	700	60	SO_2	38,0	74,0	749,0
				H_2S	42,6	50,0	749,0
10	„	700	60	SO_2	38,0	75,0	751,0
				H_2S	42,6	52,0	751,0
11	„	800	65	SO_2	38,0	74,6	743,3
				H_2S	42,6	51,7	743,3
12	„	800	60	SO_2	38,0	76,2	743,0
				H_2S	42,6	52,6	743,0

10

höherer Reaktionsgeschwindigkeit

9	10	11	12	13	14	15	16
Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	Vorgelegt mmol	In d. Vorlage wiedergef. mmol	Differenz von 11 u. 12 mmol	Differenz von 10 u. 13 mmol	Umsetzung %	Umsetzung % im Mittel
816,0	8,16	21,53	23,93	2,40	5,76	70,6	
792,6	16,34	18,83	23,58	4,75	11,59	70,9	
817,6	8,18	21,53	24,03	2,50	5,68	69,4	
794,3	16,39	18,83	23,92	5,09	11,30	69,0	
821,5	8,22	20,56	23,00	2,44	5,78	70,4	70,2
798,8	16,48	17,86	22,85	4,99	11,49	69,7	
819,5	8,20	20,56	22,98	2,42	5,78	70,5	
796,8	16,44	17,86	22,64	4,78	11,66	71,0	
829,3	8,29	20,40	22,99	2,59	5,70	68,8	
809,2	16,62	18,00	22,98	4,98	11,64	70,1	69,5
828,8	8,29	20,40	23,06	2,66	5,63	68,0	
807,8	16,67	18,00	22,83	4,83	11,84	71,0	
819,3	8,19	21,88	24,34	2,46	5,73	69,6	
796,3	16,33	19,21	24,18	4,97	11,36	70,0	
824,7	8,25	21,72	24,13	2,41	5,84	70,8	
801,5	16,51	19,03	23,94	4,91	11,60	70,3	
823,0	8,23	21,72	24,15	2,43	5,80	70,5	70,2
799,0	16,48	19,03	23,97	4,94	11,54	70,0	
826,0	8,26	21,66	24,06	2,40	5,86	70,9	
803,0	16,56	18,74	23,74	5,00	11,56	69,8	
817,9	8,86	20,66	23,34	2,68	6,18	69,8	
795,0	17,78	17,91	23,02	5,11	12,67	71,2	71,0
819,2	8,19	20,66	22,98	2,32	5,87	71,7	
795,6	16,41	17,91	22,62	4,71	11,70	71,3	

Die zur Kühlung durchgesaugte Luft belädt sich in *A* mit Wasserdampf; durch Verändern der Sauggeschwindigkeit konnte alsdann der Punkt *a* (gemessen mit dem oben beschriebenen Kupfer-Konstantenelement) auf etwa 200° gehalten werden.

Luft allein zur Kühlung genügt nicht, dabei wurden bei *a* 370° gemessen.

Die Versuche bei 700° wurden zunächst noch mit einer Schicht von 10 cm Quarzpulver ausgeführt, um ganz sicher die Einstellung des Gleichgewichts zu erzielen. Darüber hinaus wurde es weggelassen. Bei allen Versuchen mußte Sulfid-Sulfitlösung vorgelegt werden, denn mit wachsender Temperatur passierte immer mehr freier Schwefel die Natronlauge. Bei 800° wurden z. B. 2,5 und 3,5 mmol Thiosulfat gebildet.

Nachdem diese Apparatur noch für eine größere Zahl späterer Versuche gedient hatte, trat an dem Kühler (Teil 2, Fig. 26) ein sehr unangenehmer Übelstand auf.

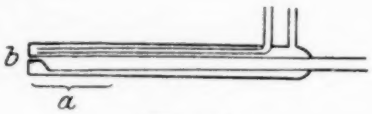


Fig. 28

Der Kühlmantel war auf seiner inneren Wandung auf der Länge *a* milchigweiß, trübe geworden. Diese Trübung war mit heißer, starker Salzsäure nicht zu entfernen. Schließlich war diese Trübung auch am Eingang der Capillare bei *b* zu erkennen, sowie am Eingang des Reaktionsrohres (Punkt *b*, Fig. 27), während die innere Wand des eigentlichen Reaktionsraumes, also Stellen höherer Temperatur, blank geblieben waren. Beim Erhitzen anläßlich einer Reparatur des Kühlers bei *b* waren die geschmolzenen Stellen wieder blank und durchsichtig geworden.

Es wurde vermutet, daß sich durch den Wasserdampf bei einigen hundert Grad Celsius krystallisierte Hydrate der Kieselsäure bilden. Auf eine Rückfrage hin bestätigte die Firma Heraeus diese Beobachtung. Da nun im Hydrolysengleichgewicht ja auch Wasserdampf enthalten ist, so ist auch die Trübung an den mit *b* bezeichneten Stellen erklärlich. Dadurch wird aber die Capillare aufgerauht, also ein Kontaktkörper an Stellen niederer Temperatur geschaffen. Die Befürchtung, daß sich infolgedessen das Gleichgewicht auf den Zustand niederer Temperaturen (als im Ofen eigentlich gemessen wurde) habe einstellen können, kann für die Versuche der Tabelle 10 kaum Geltung haben, da die unangenehme Beobachtung erst viele Versuche später gemacht worden war (vgl. hierzu S. 70).

Über 800° hinaus wurden die Versuche nicht fortgesetzt, da bei 900° eine rasche Abkühlung auf 200° nicht mehr ge-

ıg, bei 300° ist die Reaktionsgeschwindigkeit ja aber schon rklich. Außerdem ist es fraglich, ob ein Einfrierenlassen ı der annehmbar großen Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt och möglich ist.

Fig. 29 vereinigt nun alle den Gleichgewichtszustand beeffenden Messungen.

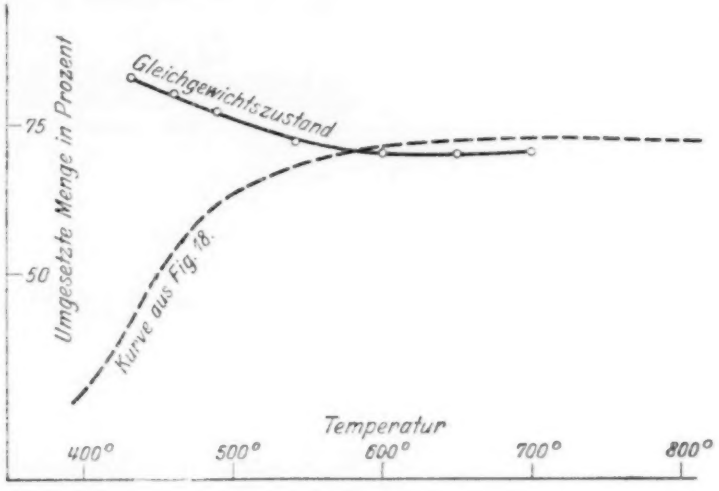


Fig. 29

3. Die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel

a) Versuche bei höherer Temperatur

Weiterhin wurde versucht, die Hydrolyse des Schwefels auch von der Seite des freien Schwefels aus zu studieren. Es ist schon S. 10 gesagt worden, daß ein Messen gasförmigen Schwefels nicht möglich ist, demzufolge erschien auch eine Bestimmung des angewandten Wassers nicht erforderlich. Es kam hierbei nur darauf an, festzustellen, daß das im Gleichgewicht vorhandene H_2S und SO_2 — wenn man von beliebigen Mengen Schwefel und Wasser ausgeht — sich tatsächlich wie 2 : 1 verhielt. Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Stickstoffstrom, der sich in dem Gefäß *A* der Fig. 30 bei 98° mit Wasserdampf belud, über ein Schiffchen mit Schwefel geleitet. Dieses Schiffchen *a* wurde in den kühleren Teil des Reaktionsgefäßes geschoben, damit der Schwefel in angemessener Geschwindigkeit verdampfte. Das Gasgemisch wurde dann im Reaktionsraum *B* auf 600° erhitzt und wie bei den allerersten

Versuchen durch das Schwefelfilter in 10prozent. Natronlauge geleitet.

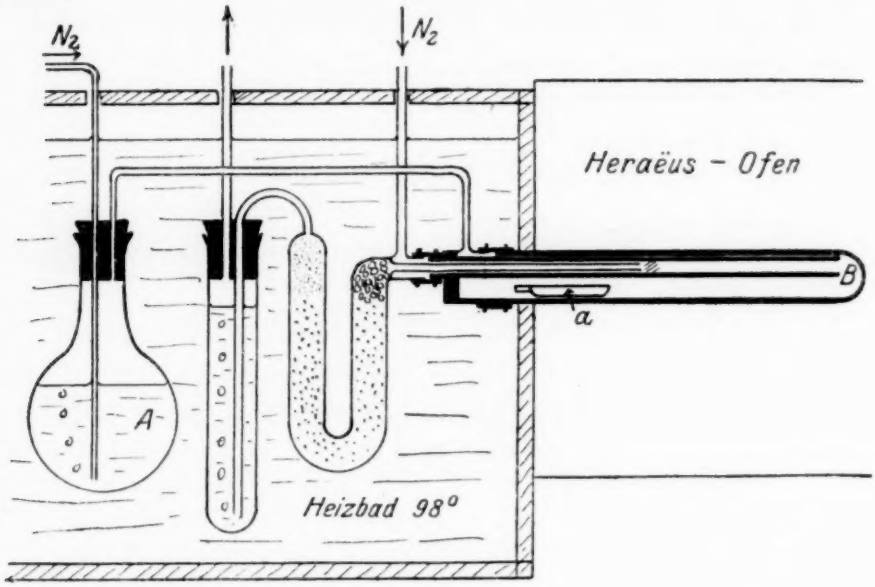


Fig. 30

Befund: Das Schiffchen hatte verloren . . 11,50 matom S,
in der Vorlage wurden gefunden . 2,70 mmol SO_2,
5,41 mmol H_2S.

Der Befund entspricht also genau der Gleichung

$$4H_2S + 2SO_2 = 3S_2 + 4H_2O\,.$$

b) Versuche bei 100°

Im Anschluß hieran wurden einige Versuche über die wichtige Reaktion zwischen Schwefel und Wasserdampf bei annähernd 100° angestellt, da sie infolge der bisher gemachten analytischen und experimentellen Erfahrungen leicht ausgeführt werden konnten.

Wenn man Schwefel mit Wasser kocht, entweicht ein Dampf, der sich zu einer milchig-trüben Flüssigkeit kondensiert und außerdem nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Hydrolyse in wäßriger Lösung verläuft wahrscheinlich kaum nach der Bruttogleichung

$$3S + 2H_2O = 2H_2S + SO_2\,,$$

sondern sie ist von niederer Ordnung:

$$S_2 + 2HOH = H_2S + S(OH)_2$$

und durch Sekundärreaktionen werden rasch unübersichtliche Verhältnisse geschaffen, denn die im Destillationsgefäß zurückbleibende Flüssigkeit enthält Polythionsäure, darunter nachweislich Pentathionsäure. Es

wurde daher zunächst die Reaktion in der Gasphase studiert. Die dabei verwendete Apparatur ist in der Fig. 31 skizziert.

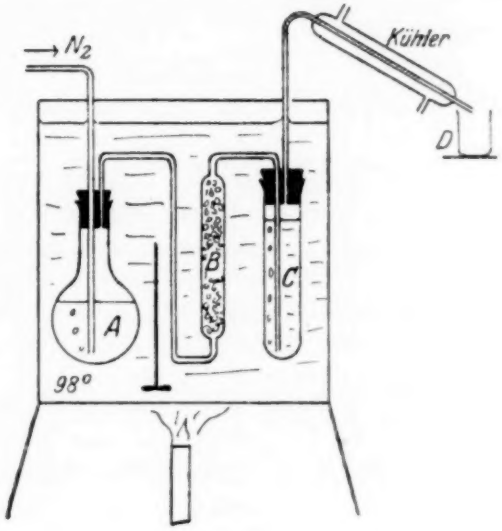


Fig. 31

Ein Stickstoffstrom (dessen Menge in einem gewöhnlichen Strömungsmesser gemessen wurde) belud sich in *A* mit Wasserdampf, passierte dann das mit kleinen Schwefelbrocken gefüllte Gefäß *B* und zuletzt die Vorlage *C*. In *D* wurde das Kondenswasser aufgefangen.

Versuch 1

Angewandt	15 Liter Stickstoff,
Zeitdauer	7 Stdn.,
Temperatur im Thermostat .	89°,
Vorlage	100 ccm 10 prozent. NaOH.

Befund: Die Natronlauge sah sehr gelb aus. Demzufolge war viel Schwefel als solcher mit übergegangen, so daß eine Titration der Vorlage sich erübrigte, denn der freie Schwefel ist ja auch in der Natronlauge hydrolytisch gespalten worden.

Versuch 2

Zur Vermeidung dieser Hydrolyse wurde wieder Sulfid- und Sulfitlösung vorgelegt.

Angewandt	15 Liter Stickstoff,
Zeitdauer	14 Stdn.,
Temperatur im Thermostat	98—99°.

In der Vorlage angewandt

	21,91 mmol SO_2	19,43 mmol H_2S	0,36 mmol Thiosulfat
Befund	21,33 mmol SO_2	19,57 mmol H_2S	1,01 mmol Thiosulfat
Diff.	− 0,58 mmol SO_2	+ 0,14 mmol H_2S	+0,65 mmol Thiosulfat

Das gebildete Thiosulfat 0,65 mmol entspricht wieder sowohl verschwundenem SO_2 als auch freiem Schwefel, es war also

$$0{,}65 - 0{,}58 = 0{,}07 \text{ mmol } SO_2$$

in der Lösung aufgefangen.

In Summe hatten sich gebildet, bzw. waren im Gase vorhanden

0,14 mmol H_2S,
0,07 mmol SO_2,
0,65 matom freier Schwefel.

Die Vorlage in *D* enthielt ein vollkommen klares Kondensat, das gegen Phenolphthalein und Methylorange neutral reagierte. Mit Silbernitrat entstand eine weiße, sich rasch bräunende, ganz feine Trübung.

Die Menge H_2S und SO_2 ist also im Verhältnis zum Schwefel klein, für die Flüchtigkeit des Schwefels mit Wasserdämpfen ist zum größeren Teile seine eigene Tension verantwortlich zu machen. Diese läßt sich aus den vorhandenen Daten berechnen. Aus der Tension des Wassers bei 98,5°, die Landolt[1]) zu 720 mm angibt, und aus den obigen Versuchsdaten berechnet sich (die 0,65 matome Schwefel als S_8 angenommen die Tension des Schwefels zu 0,0045 mm Quecksilber, während Ruff und Graf[2]) für 99,3° den Damptdruck des Schwefels zu 0,0089 mm Hg angeben. Die Größenordnung ist also die gleiche.

Dieser Versuch ließ davon Abstand nehmen, die Experimente in der Lösung zu wiederholen. Die angewandten analytischen Methoden sind für diese kleinen Mengen zu ungenau, um einwandfrei und sicher die Unterschiede in der Lösung und in der Gasphase erkennen zu lassen. Die ganz exakte Übereinstimmung der im oben genannten Versuche gefundenen Mengen H_2S und SO_2 mit dem nach der Gleichung

$$4H_2S + 2SO_2 = 3S_2 + 4H_2O$$

geforderten Verhältnisse 2 : 1 ist wohl mehr ein Zufall.

B. Theoretisches über das Gleichgewicht

Will man mit den Versuchsergebnissen thermodynamische Rechnungen anstellen, dann ist es notwendig, die Partialdrucke der einzelnen Komponenten festzustellen. Bei einem einzigen Gleichgewichte ist das meist sehr einfach. Hier liegen aber vier Gleichgewichte nebeneinander:

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2 \quad (1)$$

$$3S_2 \rightleftharpoons S_6 \quad (2)$$

$$4S_6 \rightleftharpoons 3S_8 \quad (3)$$

$$2H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2H_2S \quad (4)$$

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 1318.

[2]) Landolt-Börnstein. a. a. O., S. 1337.

deren Konstanten demzufolge zu formulieren sind:

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3} \tag{5}$$

$$K_2 = \frac{S_6}{(S_2)^3} \tag{6}$$

$$K_1 = \frac{(S_8)^3}{(S_6)^4} \tag{7}$$

$$K_3 = \frac{(H_2S)^2}{(H_2)^2 \cdot S_2} \tag{8}$$

Eine Kombination aller vier Gleichgewichte ist zwischen den Temperaturen 700 und 900° erforderlich. Darüber hinaus ist nur S_2 im Gas vorhanden, es kommen also Gleichung (2) und (3) in Wegfall, während die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs unter 700°, also Gleichung (4), unberücksichtigt bleiben darf. Die Messungen von Preuner und Schupp (a. a. O.) über die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs zwingen dazu anzunehmen, daß im Gleichgewicht

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2$$
$$2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + S_2$$

Wasserstoff neben SO_2 bestehen muß. Das mag zunächst verwundern, aber Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) (Genaueres hierüber vgl. weiter unten) haben diese Wasserstoffpartialdrucke in dem Gleichgewicht

$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

vermittelst der wasserstoffdurchlässigen Platinbirne direkt gemessen und bestätigen damit gleichzeitig die Versuchsergebnisse von Preuner und Schupp (a. a. O), mithin also auch die Richtigkeit bezeichneter Annahme.

Die Berechnung der Partialdrucke

a) Gültig für Temperaturen unter 700°

Setzt man zunächst beliebig

$$p\,S_2 = p$$
$$p\,S_6 = a$$
$$p\,S_8 = b,$$

dann muß man, um zum Partialdrucke des Wassers zu gelangen, allen Schwefel auf S_2 umrechnen:

$$\text{Gesamt-}S_2 = p + 3a + 4b,$$

da nun $3S_2$ mit $4H_2O$ reagieren, so ist

$$p\,H_2O = \tfrac{4}{3} \cdot (p + 3a + 4b). \tag{9}$$

Setzt man den Gesamtdruck = 1 Atmosphäre, dann ist

$$p\,H_2S + p\,SO_2 = \frac{3 - 15a - 19b - 7p}{3} \tag{10}$$

Da sich nun H_2S zu SO_2 verhält wie 2 zu 1, so ist

$$p\,H_2S = \tfrac{2}{3}\,\frac{3 - 15a - 19b - 7p}{3} \tag{11}$$

$$p\,SO_2 = \tfrac{1}{3}\,\frac{3 - 152 - 19b - 7p}{3} \tag{12}$$

Die Versuchsergebnisse S. 46 und 54 sind in Prozentzahlen angegeben, die verschwundenen Mengen H_2S sind also auf 100 angewandte Mengen H_2S bezogen. Nun entstehen bei der Reaktion aus gleichen Volumina H_2S gleiche Volumina H_2O, die Menge des angewandten H_2S ist also stets gleich der Summe des im Gleichgewicht vorhandenen $H_2S + H_2O$. Es ist also

$$p\,H_2O + p\,H_2S = \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3a + 5b). \tag{13}$$

Bezeichnet man den Prozentsatz der Umsetzung mit x, dann sind die einzelnen Partialdrucke

$$p\,H_2O = \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{x}{100} \tag{14}$$

$$p\,H_2S = \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{(100 - x)}{100} \tag{15}$$

$$p\,SO_2 = \tfrac{1}{9}\,(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{(100 - x)}{100} \tag{16}$$

p, a und b sind nun, wie oben erörtert, durch die Konstanten K_1 und K_2 verknüpft.

Setzt man diese in die Ausdrücke für die Partialdrucke ein, dann erhält man:

$$\begin{aligned}
p\,S_2 &= p \\
p\,S_6 &= K_2 \,.\, p^3 \\
p\,S_8 &= [K_1 \,.\, K_2^4]^{1/2} \,.\, p^4 \\
p\,H_2O &= \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3\,K_2 \,.\, p^3 + 5\,[K_1 \,.\, K_2^4]^{1/2} \,.\, p^4) \cdot \frac{x}{100} \\
p\,H_2S &= \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3\,K_2 \,.\, p^3 + 5\,[K_1 \,.\, K_2^4]^{1/2} \,.\, p^4) \cdot \frac{100 - x}{100} \\
p\,SO_2 &= \tfrac{1}{9}\,(3 - p + 3\,K_2 \,.\, p^3 + 5\,[K_1 \,.\, K_2^4]^{1/2} \,.\, p^4) \cdot \frac{100 - x}{100}
\end{aligned}$$

b) Gültig für Temperaturen zwischen 700° und 900°

Setzt man wieder zunächst beliebig

$$\begin{aligned}
p\,S_2 &= p \\
p\,S_6 &= a \\
p\,S_8 &= b \\
p\,H_2 &= c\,,
\end{aligned}$$

dann ist der gesamte Schwefel als S_2 gedacht

$$\text{Ges.-}S_2 = p + 3a + 4b.$$

Ein Teil dieses Gesamtschwefels entspricht aber der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs, zur Berechnung von $p\,H_2O$ muß man von dieser Summe also $c/2$ abziehen. Dann ist

$$p\,H_2O = \frac{4}{3}\left(p + 3a + 4b - \frac{c}{2}\right). \tag{17}$$

Ganz analog wie vorher ist nun beim Gesamtdruck einer Atmosphäre die Summe der Drucke von

$$p\,H_2S + p\,H_2 + p\,SO_2 = \frac{3 - 15a - 19b - 7p + 2c}{3}. \tag{18}$$

Da nun aus gleichen Volumina H_2S bei der Dissoziation gleiche Volumina H_2 entstehen, so verhält sich

$$(H_2S + H_2) : SO_2 \quad \text{wie} \quad 2:1.$$

Es ist also

$$p\,H_2S = \frac{2}{3} \cdot \frac{(3 - 15a - 19b - 7p + 2c)}{3} - c \tag{19}$$

$$p\,SO_2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{(3 - 15a - 19b - 7p + 2c)}{3}. \tag{20}$$

Die angewandte Menge H_2S ist in diesem Falle gleich der Summe von $H_2O + H_2S + H_2$, also

$$p\,H_2O + p\,H_2S + p\,H_2 = \tfrac{2}{9} \cdot (3 - p + 3a + 5b - c). \tag{21}$$

Bezeichnet wieder x den prozentualen Umsatz und drückt man a, b und c durch p aus, dann erhält man die Partialdrucke

$$p\,S_2 = p$$

$$p\,S_6 = K_2 \cdot p^3$$

$$p\,S_8 = [K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4$$

$$p\,H_2O = \tfrac{2}{9}\,(3 - p + 3 \cdot K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,\frac{x}{100} \cdot \frac{[K_3 \cdot p]^{1/2} + 1}{\left([K_3 \cdot p]^{1/2} + 1 + \dfrac{2\,(100 - x)}{900}\right)}$$

$$p\,H_2S = \frac{2\,(3 - p + 3K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/2} + 2\,(100 - x) + 900} \cdot [K_3 \cdot p]^{1/2}$$

$$p\,H_2 = \frac{2\,(3 - p + 3K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/2} + 900 + 2\,(100 - x)}$$

$$p\,SO_2 = \frac{(3 - p + 3 \cdot K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/2} + 2\,(100 - x) + 900}\,([K_3 \cdot p]^{1/2} + 1).$$

c) Gültig für Temperaturen oberhalb 900°

Bei diesen Temperaturen werden die Partialdrucke von S_6 nnd S_8 = Null, es fallen also in den Gleichungen alle Glieder a und b heraus. so daß man die hier in Frage kommenden Partialdrucke aus den soeben gefundenen ableiten kann.

Die Summe der Partialdrucke ist nun gleich einer Atmosphäre zu setzen. In dieser hieraus sich ergebenden Gleichung läßt sich dann p errechnen bzw. durch Probieren im Näherungsverfahren bestimmen. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Die unter Voraussetzung äquimol. Mengen H_2S und SO_2 berechneten Partialdrucke für den Gleichgewichtszustand

Temperatur °C		450°	500°	550°	600°	650°	750°	800°
Partialdrucke in atm	S_2	0,0226	0,0596	0,1287	0,2192	0,2860	0,3060	0,3122
	S_6	0,0958	0,0906	0,0682	0,0358	0,0101	0,0040	0,0027
	S_8	0,0400	0,0234	0,0105	0,0032	0,0004	0,0001	0,0000
	H_2O	0,6276	0,5658	0,5006	0,4530	0,4243	0,4235	0,4247
	H_2S	0,1424	0,1740	0,1946	0,1923	0,1861	0,1743	0,1688
	H_2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0030	0,0047
	SO_2	0,0712	0,0807	0,0973	0,0962	0,0932	0,0886	0,0867
Summe		0,9996	1,0007	0,9999	0,9998	1,0000	0,9995	0,9998

Zur Berechnung wurden die von Preuner und Schupp angegebenen Konstanten K_1 und K_2, sowie K_3 verwendet. Für 750° und 800° wurden K_1 und K_2 durch Interpolation aus einem besonders aufgestellten Kurvenbilde bestimmt. Da für 700° ebenfalls keine direkten Messungen dieser beiden K-Werte vorlagen und außerdem K_3 durch Extrapolation hätte festgestellt werden müssen, wurde wegen der damit verbundenen größeren Unsicherheit eine Berechnung der Partialdrucke für 700° unterlassen.

Die aus diesen Partialdrucken resultierenden Konstanten für die Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4\,(SO_2)^2}{(H_2O)^4\,.\,(S_2)^3}$$

finden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12

1	2	3
Temp. in °C	K_4	log K_4
450	1,18	10,07 – 10
500	0,32	9,51 – 10
550	0,10	9,01 – 10
600	0,025	8,45 – 10
650	0,014	8,14 – 10
750	0,0078	7,89 – 10
800	0,0062	7,79 – 10

Vor der weiteren Auswertung der Ergebnisse sollen zunächst die Versuchsergebnisse anderer Autoren herangezogen werden. Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) haben von 887° bis 1372° gearbeitet. Sie stellten für das Gleichgewicht

$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

die Konstanten

$$K_5 = \frac{(H_2O)^2 \cdot H_2S}{(H_2)^3 \cdot SO_2}$$

fest.

Tabelle 13

Entnommen aus der Arbeit von Randall und v. Bichowsky

Temperatur °C	K_{H_2S}	Partialdrucke in atm					log K_5
		H_2	H_2S	SO_2	S_2	H_2O	
887	32,8	0,0101	0,111	0,0615	0,117	0,694	5,93
1089	7,98	0,0319	0,090	0,061	0,126	0,685	4,32
1200	4,39	0,0521	0,081	0,067	0,126	0,665	3,59
1200	4,39	0,0566	0,057	0,057	0,053	0,767	3,50
1372	3,20	0,0972	0,044	0,0715	0,051	0,725	2,56

Aus den in ihrer Veröffentlichung mitangegebenen Partialdrucken (vgl. Tabelle 13) lassen sich aber auch die Konstanten der Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

errechnen, wenn man allen vorhandenen Schwefel als S_2 betrachtet und von einer weiteren Dissoziation des S_2-Moleküls in seine Atome absieht (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14

1	2	3
Temp. in °C	K_4	log K_4
887	0,0015	7,19 – 10
1089	0,00055	6,74 – 10
1200	0,00049	6,69 – 10
1200	0,00066	6,82 – 10
1372	0,00052	6,72 – 10

Wie man sieht, reihen diese Konstanten sich etwa an die Werte der Tabelle 12 an.

Weiterhin haben Lewis und Randall (a. a. O.) die Hydrolyse des Schwefels beim Siedepunkt des letzteren durch Druckmessung bestimmt. Sie erhitzten das Reaktionsgefäß im Bade von siedendem Schwefel und setzten dann den Partialdruck des Gesamtschwefels im Reaktionsraum dem Dampfdruck des Schwefels im Heizbade (also dem jeweiligen Barometerstand) gleich. Sie errechneten dann die einzelnen Partialdrucke der anderen Komponenten (H_2O, H_2S, SO_2) und geben als Endresultat für den Quotienten

$$\frac{(H_2S)^2 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

als Mittelwert die Konstante K_6 zu 0,00154 an. Nimmt man den von Preuner und Schupp für die Siedetemperatur des Schwefels bei Atmosphärendruck angegebenen Partialdruck des S_2 von 0,0405 atm zu Hilfe, dann läßt sich aus K_6 für das Gleichgewicht

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2$$

die Konstante K_4 sofort errechnen. Es ist

$$K_4 = (K_6)^2 \cdot \frac{1}{(S_2)^3} = 0{,}035\,,$$

während Tabelle 12 für diese Temperatur 1,18 angibt. Die Übereinstimmung ist also recht ungenügend. Rechnet man nun aber umgekehrt aus den Partialdrucken der Tabelle 11 den Wert K_6 (450°) für den von Lewis und Randall bestimmten Quotienten

$$\frac{(H_2S)^2 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

aus, dann erhält man

$$K_6 = 0{,}0035\,,$$

während Lewis (oben)

$$K_6 = 0{,}00154$$

angibt.

Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Damit ist aber zweifelsfrei bewiesen, daß die Ergebnisse von Lewis und Randall und die der vorliegenden Arbeit in bezug auf die Partialdrucke H_2O, H_2S und SO_2 bei 450° etwa die gleichen sind. Der Unterschied der beiden Konstanten

$$K_4 = 0{,}035 \text{ (Lewis und Randall)}$$
$$K_4 = 1{,}18 \quad \text{(Tabelle 12)}$$

liegt also in der Messung bzw. Berechnung des S_2-Partialdruckes und ferner auch darin, daß der Wert 0,00154 für K_6 zur Potenz erhoben wird.

Im allgemeinen kann man wohl unter den Versuchsbedingungen Lewis und Randalls den Dampfdruck einer Komponente im Reaktionsgefäß dem jeweiligen Barometerstande gleichsetzen. Beim Schwefel aber ist das nicht zulässig, denn die im Schwefeldampf vorhandenen Gleichgewichte

$$3\,S_8 \rightleftharpoons 4\,S_6$$
$$S_6 \rightleftharpoons 3\,S_2$$

sind vom Gesamtdruck abhängig. Durch Zusammenfassung der Gleichungen (6) und (7) S. 61 erhält man für reinen Schwefel die Gleichung

$$[K_1 \cdot K_2^4]^{1/2} \cdot p^4 + K_2 \cdot p^3 + p = A\,,$$

wobei A den Gesamtdruck und p den Partialdruck des S_2 darstellen. Die Abhängigkeit beider voneinander gibt die Tabelle 15 wieder.

Tabelle 15

Gesamtdruck A in atm	$p\,S_2$ in atm
0,5	0,05
1,0	0,041
2,0	0,032

Lewis und Randall haben bei reichlich 2 Atmosphären Gesamtdruck gearbeitet. Für eine vollkommene Übereinstim-

mung ist allerdings ein S_2-Partialdruck von 0,016 atm erforderlich, sofern man alle anderen Partialdrucke (H_2S, SO_2, H_2O) unverändert in Rechnung setzt. Wenn sich diese nun auch nicht sehr wesentlich ändern werden, so kann doch die Summe aller drei Änderungen auch schon bei größerem Partialdruck des S_2 als 0,016 atm zur Übereinstimmung mit dem Ergebnis vorliegender Arbeit führen; denn alle Änderungen verlaufen ja im Sinne der Angleichung und gehen zu hohen Potenzen in die Gleichung ein.

Für eine Berechnung von K_4 bieten also die Versuchsdaten der Lewis und Randallschen Arbeit keine genügende Grundlage. Es wurde daher von einem weiteren Vergleiche mit dieser Arbeit abgesehen.

In Fig. 32 sind sowohl die Logarithmen der Konstanten der Tabelle 12 als auch ebendieselben der Arbeiten von Randall und von v. Bichowsky (Tabelle 14) niedergelegt. Die ersteren sind als kleine Kreise, die letzteren in Form von stehenden Kreuzen gezeichnet.

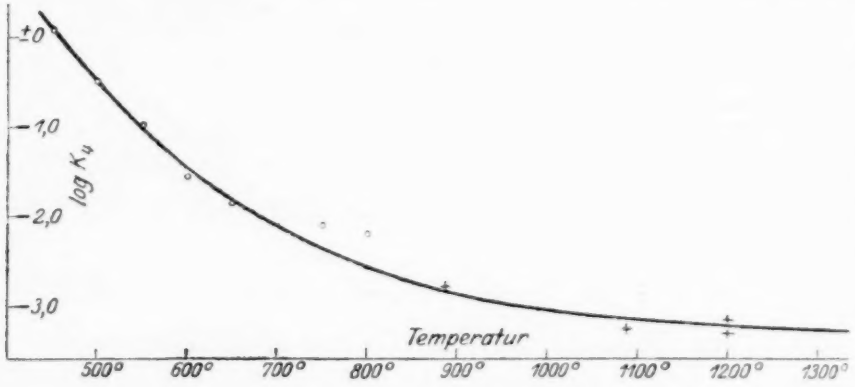


Fig. 32

Zum weiteren Vergleich wurden die Messungen Randalls und v. Bichowskys rechnerisch auf die Basis der vorliegenden Arbeit gebracht, also in Prozent des Umsatzes bei Atmosphärendruck und äquimolaren Verhältnissen ausgedrückt.

Zur Berechnung wurde

1. die Summe der Partialdrucke gleich einer Atmosphäre gesetzt und

2. wurden die Partialdrucke in die Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

eingesetzt, so daß hieraus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten (p und x) resultierten von der Endform:

$$p + \frac{(3-p)(300-x)}{900} \cdot \frac{[K_3 \cdot p]^{1/2} + 1}{[K_3 \cdot p]^{1/2} + 1 + \frac{2(100-x)}{900}} = 1$$

$$\frac{K_4 \cdot 900^2}{(K_3)^2} = \frac{(100-x)^6 \cdot (3-p)^2}{p \cdot x^4 \cdot [(K_3 \cdot p)^{1/2} + 1]^2 \left[(K_3 \cdot p)^{1/2} + 1 + \frac{2(100-x)}{900}\right]^2}$$

Randall und v. Bichowsky haben die Dissoziationskonstante K_3 des H_2S bis 1394° bestimmt. Für 887° kann der Logarithmus K_3 sehr genau zu +3,02 interpoliert werden, für 1089° und 1200° liegen für die Berechnung direkte Messungen vor. Es wurden so die Werte der Tabelle 16 erhalten, die mitsamt der Wiederholung der Fig. 29 in einem Kurvenbilde in Fig. 33 wiedergegeben sind.

Tabelle 16

Temperatur °C		887°	1089°	1200°
Partialdruck in atm	S_2	0,3360	0,3527	0,3464
	H_2O	0,4420	0,4555	0,4345
	H_2S	0,1413	0,1055	0,1054
	H_2	0,0075	0,0223	0,0409
	SO_2	0,0744	0,0639	0,0733
Summe		1,0009	0,9999	1,0005
Umsetzung in %		74,8	78,0	74,8

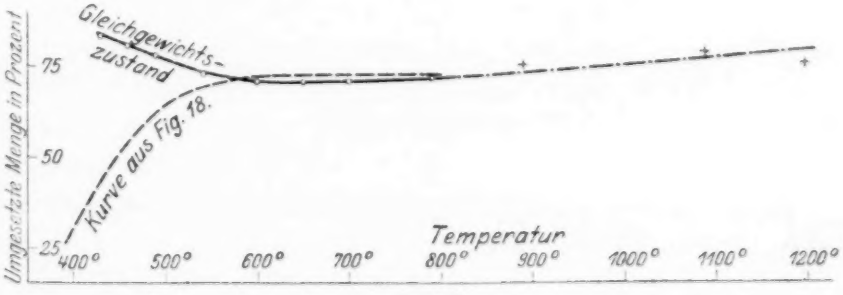


Fig. 33

Nachdem die Messungen Lewis und Randalls bei 450° bestätigt werden konnten, zeigt sich nun auch, daß die die Versuchsergebnisse vorliegender Arbeit verbindende Kurve in Figg. 32 und 33 stetig in die Messungsergebnisse von Randall und v. Bichowsky übergeht. Ausgenommen sind die Punkte 750° und 800°. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Einfrierenlassen des Gleichgewichts hier nicht mehr gelungen ist, am deutlichsten zeigt das Fig. 32 (vgl. hierzu S. 56).

Zunächst wurde nun versucht, das Nernstsche Theorem auf das Gleichgewicht anzuwenden. Da über die Temperaturfunktion der spezifischen Wärmen von H_2S und SO_2 in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet nichts bekannt ist, kam somit zur Berechnung nur die Näherungsformel in Betracht. Hierfür sind alle notwendigen thermischen Daten bekannt. Die Wärmetönung für 0° wurde S. 6 zu + 12,7 Kal aus bekannten Reaktionen berechnet. Die chemischen Konstanten für H_2O, H_2S und SO_2 sind den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein[1]), die Konstante für S_2 der Arbeit von Preuner und Schupp (a. a. O.) entnommen.

Die Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{U}{4{,}57\,.\,T} + \sum \nu\,.\,1{,}75\,.\log T + \sum \nu\,.\,i$$

auf das Gleichgewicht

$$3\,(S_{2\,gasf.}) + (H_2O_{gasf.}) = 4\,H_2S + 2\,SO_2 + 12{,}7\ \text{Kal}$$

angewandt, lautet dann, wenn

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4\,.\,(SO_2)^2}{(H_2O)^4\,.\,(S_2)^3} \text{ ist,}$$

$$\log \frac{1}{K_4} = \frac{12\,700 + 2\,T}{4{,}57\,.\,T} + 1{,}75\,.\log T + 4{,}8.$$

Die hieraus sich ergebenden Werte für $\log K_4$ sind in Tabelle 17 und Fig. 34 wiedergegeben.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 1419.

Tabelle 17.

Anwendung der Näherungsformel. $Q = +12{,}7$ Kal

Temperatur in °C	450°	500°	550°	600°	650°	700°
log K_4	4,48—10	4,19—10	3,91—10	3,67—10	3,46—10	3,25—10
Umsetzung in %	97,8	96,9	95,7	94,4	94,0	—
Temperatur in °C	750°	800°	887°	1089°	1200°	1372°
log K_4	3,05—10	2,89—10	2,67—10	2,16—10	1,96—10	1,68—10
Umsetzung in %	—	—	95,0	95,0	—	—

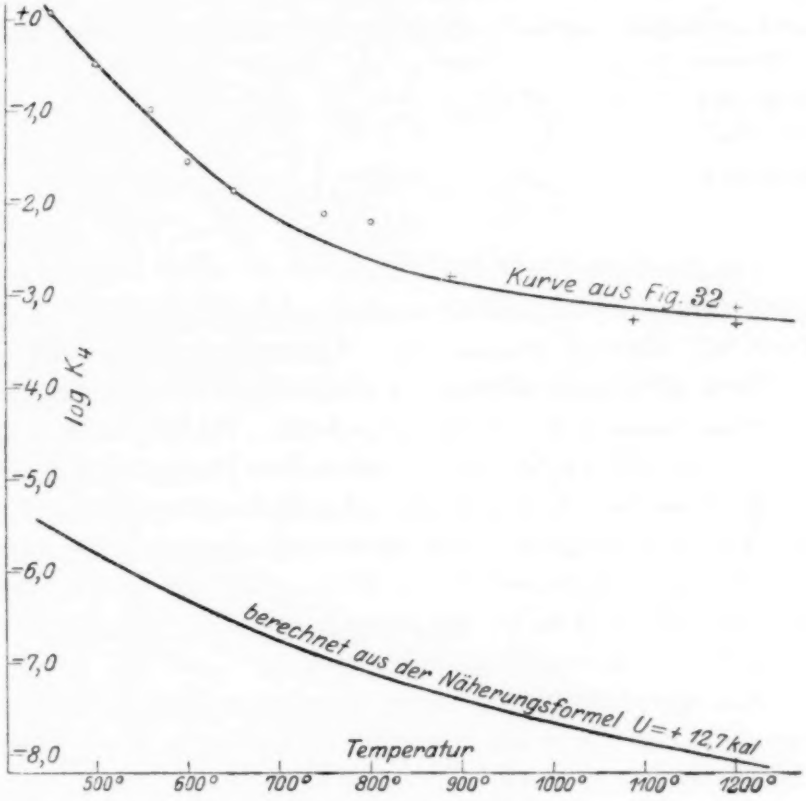


Fig. 34

Diese Werte weichen von den gefundenen sehr stark ab. Errechnet man aus ihnen nach den Gleichungen S. 69 den prozentualen Umsatz, dann wird die Abweichung noch viel deutlicher (Tabelle 17).

Die chemischen Konstanten können für diese starke Abweichung nur in geringerem Ausmaße verantwortlich gemacht werden, denn einerseits sind diese in mehreren gut studierten Gleichgewichten bestimmt worden und andererseits würde im

vorliegenden Falle auch ihre stärkere Veränderung die K_4-Werte nur um etwa eine halbe Zehnerpotenz verschieben. Es scheint hier die Wärmetönung der ausschlaggebende Faktor zu sein. Errechnet man nun umgekehrt mit Hilfe der Näherungsformel aus den experimentell gefundenen Konstanten K_4 die Wärmetönung, dann erhält man die in der Tabelle 18 verzeichneten Werte.

Tabelle 18

Einsetzen der experimentell gefundenen K_4-Werte in die Näherungsformel

Temperatur in °C	450°	500°	550°	600°	650°
Wärmetönung Q	+31,15	+31,45	+31,85	+31,75	+32,35
Temperatur in °C	887°	1089°	1200	1372°	—
Wärmetönung Q	+36,90	+41,50	+44,85	+51,00	—

Als Resultat dieser Rechenoperation sollte nun eigentlich, wenn die Nernstsche Näherungsformel den Verhältnissen genau entspricht, eine Konstanz der Wärmetönung für alle Temperaturen gefunden werden, nämlich die Wärmetönung für 0°. Die außerordentliche Zunahme dieser Wärmetönung deutet darauf hin, daß die Näherungsformel den Temperaturfunktionen der spezifischen Wärmen der einzelnen Gase nicht gerecht wird. Ihre Anwendung für dieses Gleichgewicht in dem gesamten Temperaturintervall von 450—1372° ist also nicht möglich. Zwischen den Temperaturen von 450 und 650° zeigen sich aber konstante Wärmetönungen.

Für die Beurteilung dieser Werte wurden weiterhin die Wärmetönungen aus der Gleichung der van't Hoffschen Reaktionsisochore

$$\log \frac{K_2'}{K_1'} = \frac{Q_v \cdot (T_2 - T_1)}{4{,}57 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

berechnet.

Die erhaltenen Werte gibt die Tabelle 19 wieder.

Tabelle 19.

Wärmetönung Q berechnet aus der Reaktionsisochore

Temperatur-intervall	450 bis 500°	500 bis 550°	550 bis 600°	600 bis 650°	650 bis 887°	887 bis 1089°	1089 bis 1200°
Wärmetönung	+27,00	+27,50	+35,00	+21,00	+18,00	+11,00	+0,80

Im Mittel: +28,00

Da bei der Berechnung die unmittelbar aus den Versuchen gewonnenen Werte angesetzt sind, sind darin alle Versuchsfehler enthalten.

Der Differentialquotient aus der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{d T}$$

ist die Tangente an die Kurve, die die Beziehung der Gleichgewichtskonstanten zur Temperatur angibt, wie in Fig. 32 (S. 68) ersichtlich ist. Die Neigung dieser Tangente ist also für zwei gegebene Werte von T von Änderungen der Wärmetönung bestimmt. Aus Fig. 32 wird dann klar, daß zwischen 550 und 650° die starken Schwankungen der Wärmetönung von +35,0 kal und +21,0 kal herauskommen. Man kann deshalb an ihre Stelle unbedenklich den Mittelwert +28,0 kal setzen.

Die Wärmetönung nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Differenz der spezifischen Wärmen der bei der Reaktion verschwindenden und bei ihr entstehenden Stoffe ändert sich also stark. Diese Änderung ist in der Näherungsformel nach Nernst nicht vollkommen berücksichtigt, es müssen demzufolge bei Einsetzung der gefundenen K-Werte aus ihr in Gebieten höherer Temperatur immer größere Wärmetönungen gefunden werden.

Für das Temperaturintervall zwischen 450 und 650° stimmen die aus der Isochore errechneten Wärmetönungen mit den Ergebnissen der Näherungsformel für 0° in der Größenordnung und Zahlenfolge überein. Sie weichen aber erheblich von dem aus den thermochemischen Bestimmungen gefundenem Werte von +12,7 Kal ab.

Nach S. 6 wurde dieser Betrag der Wärmetönung als Differenz aus einer größeren Zahl von Reaktionen gefunden. Von diesen ist die Dissoziationswärme des Wassers sehr genau bekannt. Ebenso scharf bestimmt erscheint die Bildungswärme des SO_2 aus rhombischem Schwefel. Für die Dissoziationswärme des H_2S gibt Preuner eine Genauigkeit von 3—4% an, während er für den Übergang von rhombischem Schwefel in gasförmige S_2-Moleküle einmal −30,5 Kal, ein andermal −28,8 Kal aus einer Summe verschiedener Reaktionen berechnet

hat. Da schon diese Differenz von 1,7 Kal mit 3 multipliziert die Wärmetönung der Hydrolyse des Schwefels auf +18,8 Ka vergrößert, so ist es vielleicht möglich, daß bei einer genaueren Kenntnis dieser Wärmetönung eine bessere Übereinstimmung erzielt wird.

Als die Versuche über die Hydrolyse des Schwefels begonnen wurden, war zunächst das Ziel gesteckt, einen ungefähren Einblick in die Verhältnisse zu bekommen, die beim Zusammentreffen von Schwefel und Wasser auftreten. Als dann erkannt wurde, daß sich das Gleichgewicht einfrieren ließ, wurden die einmal angewandten Meßmethoden soweit als möglich genau durchgeführt. Aus der Tabelle 8 (S. 46) ist ersichtlich, welch kleine Mengen von H_2S und SO_2 vor allem bei niederer Temperatur nach jedem Versuch titriert werden mußten. 1% Versuchsfehler, bei niederer Temperatur vielleicht sogar noch etwas mehr, muß deshalb immerhin in Rechnung gesetzt werden.

Wenn demzufolge diese Messungen auch nicht den Anspruch auf höchste Genauigkeit machen wollen, so haben sie doch die Hydrolyse des Schwefels zwischen 450 und 650° klargestellt. Vor allem konnte über die wichtige Reaktionsgeschwindigkeit Positives mitgeteilt werden.

II. Teil

Die Hydrolyse des Schwefels bei Gegenwart von amorpher Kohle

A. Die verwendeten amorphen Kohlen

Es war gezeigt worden, daß die Hydrolyse des Schwefels eine typische Wandreaktion darstellt, es ist also zu vermuten, daß auch amorpher Kohlenstoff bei diesem Gleichgewicht als Kontaktkörper wirken wird. Als amorpher Kohlenstoff wurde verwendet:

1. Zuckerkohle,
2. Holzkohle,
3. Aktive Kohle.

Zu 1. Die Zuckerkohle wurde hergestellt durch rasches Verkoken von Lompenzucker bei etwa 900—1000° in einem bedeckten Graphittiegel. Der Tiegel wurde in einem mit Koks beheizten Schachtofen auf

die Temperatur gebracht, und dann wurde portionsweise Zucker eingetragen. Nachdem aller Zucker auf diese Weise verkokt war, wurde der Tiegel noch 3—4 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Das Endprodukt war ein klingender, harter, silberglänzender Koks. Dieser wurde auf 1 mm Korngröße zerkleinert und zur Verminderung des Aschegehaltes zunächst mit konzentrierter Salzsäure, dann in einer Platinschale mit Flußsäure mehrere Tage heiß extrahiert. Der Koks wurde nochmals geglüht und dann im Exsiccator aufbewahrt.

Die Zuckerkohle enthielt folgende Bestandteile:

C	99,04	99,30 %
H	0,20	0,15 „
Asche	0,15	0,10 „
S	—	—

Vor der Behandlung mit Säuren enthielt der Koks

Asche	0,49	0,45 %

Diese so hergestellte Zuckerkohle ist nach den Versuchen von Roth[1]) allerdings nicht mehr als amorph anzusprechen. Sie ist schon zum großen Teile in Graphit übergegangen. Damit hat sie aber die wichtigste Eigenschaft der amorphen Kohle, das Adsorptionsvermögen, weitgehend verloren. Wollte man ihr diese Eigenschaft erhalten, mußte man den Zucker bei niederer Temperatur verkoken. Dann verbleibt aber in dem Verkokungsprodukt ein nicht unbeträchtlicher Teil organischer Reste, so daß dort, wo eine eindeutige Reaktion mit Kohlenstoff erstrebt wird, diese durch Nebenreaktionen gestört werden würde.

Zu 2. Als Holzkohle wurde eine Lindenholzkohle verwendet, die im hiesigen Laboratorium im allgemeinen als Lötrohrkohle diente. Diese wurde in gleicher Weise mit Salzsäure und Flußsäure behandelt und alsdann im Stickstoffstrom bei 200° getrocknet. Sie enthielt nach dieser Behandlung

C	92,80	92,70 %
H	1,30	1,50 „
Asche	0,42	0,40 „
S	—	—

während sie vor der Extraktion mit Säuren enthielt

Asche	0,92	0,85 %

Eine analytische Untersuchung des als Differenz zu 100 verbleibenden Anteiles wurde unterlassen.

Zu 3. Die aktive Kohle stammte von der Firma Bayer, Leverkusen, und war bezeichnet mit A. Kohle T. Aktive Kohle adsorbiert in hohem Maße Ionen aus einer Lösung, so daß eine Extraktion mit Säuren keinen wesentlichen Effekt in der Entfernung der Asche erwarten ließ. Es wurde deshalb von einer solchen Behandlung abgesehen. Die

[1]) Z. f. angew. Chem. **41**, 273 (1928).

Kohle wurde etwas zerkleinert und einige Zeit auf 200° erhitzt, um das adhärierende Wasser zu entfernen. Die Analyse ergab folgende Werte:

C	92,80	93,30 %
H	1,70	1,80 „
Asche	1,29	1,50 „
S	0,38	0,35 „

Auch hier wurde der als Differenz gegen 100 verbleibende Rest nicht weiter untersucht.

B. Analytische Methoden

Beim Zusammentreten von Schwefel, Wasserdampf und amorpher Kohle müssen nun noch folgende Reaktionen beachtet werden:

1. Adsorption von Schwefel an Kohle.
2. Reaktion zwischen Schwefel und Kohle (Bildung von Schwefelkohlenstoff) bzw. den Kohlenwasserstoffen der Kohle.
3. Reaktion zwischen SO_2 und Kohle bzw. ihren Kohlenwasserstoffen.
4. Die Hydrolyse des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Aufstellung einer Schwefelbilanz ist also zunächst eine Bestimmung des Schwefels im Koks erforderlich. Der aufgenommene Schwefel kann nun vorhanden sein als

1. adsorbierter Schwefel,
2. in organischer Bindung,
3. in anorganischer Bindung (Asche).

Die quantitative, analytische Trennung dieser drei Vorkommen des Schwefels in der Kohle ist vor allem von Parr und Powell[1]) und von Wibaut und La Bastide[2]) ausgearbeitet worden.

Die Untersuchungen von Wibaut erstreckten sich zumeist auf die Trennung des adsorbierten Anteils vom organisch gebundenen Schwefel. Er adsorbierte Schwefel an amorphe Kohle durch Erhitzen im Bombenrohr bei Temperaturen bis 600°, und versuchte nun, diesen Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Toluol, S_2Cl_2, durch Behandeln mit Alkali, mit Bromwasser zu entfernen. Es blieb immer eine

[1]) J. of Gasl. **149**, 2957/79.
[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **43**, 9 (1924).

Substanz mit 10—25% Schwefel zurück, die nach Carius mit Salpetersäure im Bombenrohr analysiert wurde. Eine Trennung des adsorbierten Anteils vom organisch gebundenen Schwefel ist ihm also nicht gelungen.

Die Arbeiten von Parr und Powell dagegen hatten die Bestimmung der verschiedenen Formen des in anorganischer Verbindung in der Mineralsubstanz der Kohle enthaltenen Schwefels zum Ziele. Parr und Powell extrahierten den Sulfat- und Sulfidschwefel durch Kochen mit 20 prozent. Salzsäure innerhalb weniger Minuten.

Die Extraktion des Pyritschwefels mit verdünnter Salpetersäure ist nach Angaben derselben Autoren unter Anwendung einer Schüttelmaschine nach 2 Stunden beendet.

Powell konnte in einer neueren Arbeit[1]) nachweisen, daß sich der Sulfidschwefel auf obige Weise nicht quantitativ bestimmen läßt, etwas FeS bleibt ungelöst. Powell vermutet, daß ein Teil des Schwefeleisens infolge Adsorption an der Kohle von der Salzsäure nicht angegriffen wird. Der Grund dafür liegt aber wahrscheinlich viel eher in der Art, in der beim Verkoken das aus dem Pyritschwefel verbleibende Schwefeleisen mit Wasserdampf reagiert. Diese Hydrolyse gibt zunächst FeO

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S$$

und dieses setzt sich weiterhin mit Wasserdampf ins Gleichgewicht

$$3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2\,,$$

das oberhalb 500° und bei genügend Wasserdampfüberschuß vermutlich auf seiten des Fe_3O_4 liegt. Wollte man den Sulfidschwefel bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen mit 20 prozent. Salzsäure bestimmen, dann würde der entwickelte Schwefelwasserstoff das $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduzieren, während der entsprechende Schwefel zurückbleibt.

Es ist allerdings eine Bestimmung des FeS neben dem Fe_3O_4 möglich, wie L. Wöhler und seine Mitarbeiter[2]) zeigen konnten. Sie reduzierten das Fe_3O_4 mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (1 n. an HCl) in der Kälte zu Oxydul, wobei das FeS

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 1 (1923).
[2]) Z. f. anorg. Chem. **127**, 273 (1923).

noch nicht angegriffen wird. Erst beim Kochen — nach Zugabe konzentrierter Salzsäure — entweicht aus ihm der Schwefelwasserstoff.

Leider war diese Analysenmethode zu spät in der Literatur gefunden worden, als daß sie hätte Verwendung finden können.

Schwierig und sehr unsicher erscheint die Trennung des adsorbierten Anteils von dem der organisch-chemischen Bindung. Nachdem sich Wibaut schon eingehend und ziemlich erfolglos mit dem adsorbierten Anteile beschäftigt hat, wurde nur noch ein Versuch unternommen, den adsorbierten Schwefel mit Natriumsulfidlösung in Form von Polysulfid herauszulösen. Da nach den Erfahrungen von Wibaut beim Behandeln von schwefelfreier, amorpher Kohle mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet und anschließender Extraktion mit Toluol (um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen) 0,29% S in der Kohle verbleiben, wurde mit Natriumsulfidlösung zunächst eine Blindprobe gemacht. Hierzu wurde reine Zuckerkohle in einer mit Dampf geheizten Schottnutsche heiß mit 20 prozent. Natriumsulfidlösung behandelt (vgl. Fig. 35).

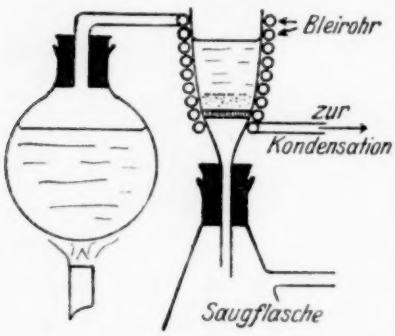


Fig. 35

Die Natriumsulfidlösung wurde mehrere Male gewechselt, dann durch verdünntere Natriumsulfidlösung ersetzt und diese wieder durch 10 prozent. Schwefel-freie Natronlauge verdrängt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde 20 prozent. Salzsäure zugegeben, um eventuell adsorbiertes Schwefelnatrium zu zerstören, dann wurde wieder mit Wasser gewaschen und die Kohle im Trockenschrank getrocknet. Sie enthielt alsdann 0,18% S. Also ist auch Natriumsulfid für eine Bestimmung adsorbierten Schwefels nicht anwendber.

Obige Ausführungen ließen es ratsam erscheinen, auf eine Trennung der einzelnen Bindungsarten des Schwefels zu verzichten und nur den Gesamtschwefel mit Hilfe der bekannten Methode nach Eschka festzustellen.

Diese Eschkamethode, die ursprünglich im Platintiegel

vorgenommen wurde, haben Foerster und Probst[1]) dahin abgeändert, daß sie die Verbrennung der Kohle mit Eschkamischung im Sauerstoffstrom im Schiffchen vornehmen. Sie konnten nachweisen, daß im Platintiegel durch Verflüchtigung organischen Schwefels stets zu niedere Werte erhalten wurden. Bei der Anwendung der so abgeänderten Methode (vgl. Fig. 36) wurden bei den hier zu untersuchenden Proben schon im Anfang der Verbrennung Nebel im Rohre beobachtet, die auch durch die vorgelegte ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung hindurchgingen.

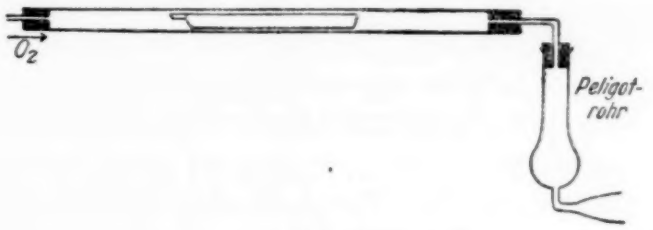


Fig. 36

Die Zuckerkohle verbrannte sehr schwer und der adsorbierte Schwefel wurde schon, bevor die Verbrennung eintrat, beim Anheizen elementar (oder vielleicht auch organisch gebunden) als Nebel ausgetrieben. Bei größeren Schwefelgehalten war die Erscheinung stärker. Es mußten die Nebel auf jeden Fall sekundär verbrannt und mit Eschkamischung adsorbiert werden. Das wurde auf folgende Weise erreicht.

In das große Porzellanrohr P (vgl. Fig. 37) wurde ein gut passendes, kurzes Porzellanrohr Q_1 (mit durchlochtem Boden) vermittelst Asbestpapier festgeklemmt.

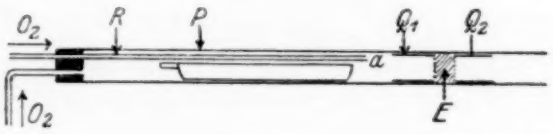


Fig. 37

Dann wurde durch ein weiteres so kurzes Porzellanrohr Q_2 etwa 1 g Eschkamischung gegen das erste Rohr Q_1 schwach angedrückt. Die mit Hilfe eines zweiten, durch das enge

[1]) Brennstoffchemie **23**, 1 (1923).

Porzellanrohr R zugeführten Sauerstoffstromes bei a ver-
brannten Nebel traten dann intensiv mit der von Anfang an
auf dunkle Rotglut gehaltenen Eschkamischung E in Berührung.
An der Austrittsöffnung des Rohres P wurden alsdann kein
Nebel mehr beobachtet.

C. Die Durchführung der Versuche bei höherer Temperatur und ihre Ergebnisse

Die ersten Versuche über die Hydrolyse des Schwefels
Gegenwart amorpher Kohle waren ausgeführt worden, ehe d
im vorangehenden Abschnitte über die Ermittlung dies
Gleichgewichts angegebenen Erfahrungen vorlagen. Sie könne
daher nur als Vorversuche gewertet werden. Da sie abe
manchen wertvollen Aufschluß gegeben haben, sollen sie näh
beschrieben werden.

Sie wurden in der Weise durchgeführt, daß in da
Reaktionsrohr (vgl. Fig. 38) der auf S. 28 in Fig. 17 dar-
gestellten Apparatur eine gewogene Menge der Kohle ein
gegeben und das Ende mit einem kleinen Asbestpfropfen ver
schlossen wurde.

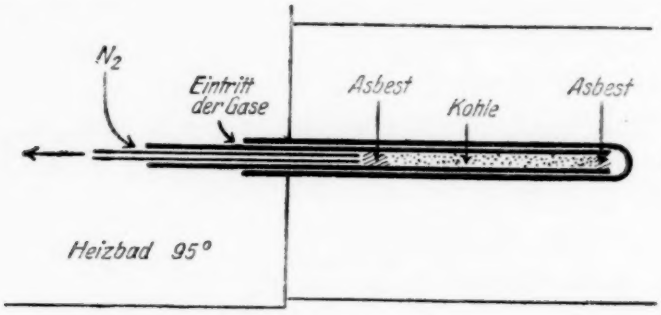


Fig. 38

Die Durchführung eines Versuchs geschah auf die gleiche
Weise wie auf S. 27 beschrieben. Nachdem die gesamte
Apparatur mit Stickstoff ausgespült war, wurden der Thermostat,
die Heizbäder und schließlich das Reaktionsgefäß auf die ent-
sprechenden Temperaturen gebracht, und nun das vermittelst
der Strömungsmesser gemessene Gasgemisch H_2S und SO_2 im
Verhältnis 2 : 1 darübergeleitet. Die den Ofen verlassenden
Gase passierten dann wieder — wie aus Fig. 17 zu ersehen

ist — das Schwefelfilter und die vorgelegte 10 prozent. Natronlauge. In dieser Vorlage wurden der Schwefelwasserstoff, das Schwefeldioxyd und das Thiosulfat wiederum nach Kurtenacker (vgl. S. 22) bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Die Versuche Nr. 4—6 dieser Tabelle mit Zuckerkohle zeigen in Spalte 12, daß das in der Vorlage gefundene SO_2 und H_2S ungefähr im Verhältnis 1:2 steht, während die Versuche bei 600° und 800° (Nr. 3 und 2) eine geringere Menge SO_2 in der Vorlage ergeben. Bei Nr. 4—6 tritt also die Zuckerkohle mit den Komponenten des Hydrolysengleichgewichts des Schwefels kaum in Reaktion, es sei denn, daß die Kohle Schwefel adsorbiert (Versuch Nr. 5). Man kann also mit gewisser Berechtigung bei Nr. 4—6 den prozentualen Umsatz des Gleichgewichts

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3S + 2H_2O$$

berechnen, und man erhält für 450° einen dem Gleichgewichtszustand annähernd entsprechenden Wert (Spalte 15). Bei 300° ist der katalytische Einfluß der Kohle zwar auch sehr groß, genügt aber noch nicht zur vollständigen Einstellung, denn es müßte ein noch höherer Wert als für 450° gefunden werden, während der beobachtete etwas niedriger liegt. Das gleiche gilt für 150°. In Versuch 3 entspricht die gefundene Menge H_2S ungefähr auch dem Gleichgewichtszustand (73,6%), die Menge an SO_2 liegt aber tiefer, ein Teil von ihm ist also durch Umsatz mit der Kohle verbraucht worden.

Über die Reaktion zwischen SO_2 und Kohle haben N. Juschkewitsch und seine Mitarbeiter[1]) Versuche angestellt. Sie wollten durch Reduktion von SO_2 mittelst Kohle elementaren Schwefel herstellen und finden, daß Koks hierzu ungeeignet ist, während mit Holzkohle oberhalb 800° kein SO_2 mehr nachzuweisen ist. Dieser Befund steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Tabelle 20.

Bei den Versuchen 3 und 4 mit Zuckerkohle hat sich das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels annähernd eingestellt (Spalte 15), für die Temperatur 800° (Versuch 2) sollte nun

[1]) J. f. Chem. Industrie (Rußland) 2, 719.

Tabelle 20.

H_2S und SO_2 zusammen bei Gegenwart von amorpher Kohle auf höhere Temperaturen erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13	14	15
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Temperatur °C	Versuchsdauer Minuten	Einwage Kohle g	Rückwage Kohle g	Differenz von 5 u. 6 %	Schwefelgehalt der Rückwage %	Schwefelgehalt der Rückwage matom	Schwefel im Filterrohr matom	Mengen SO_2 u. H_2S angewandt mmol		Mengen SO_2 u. H_2S i. d. Vorlage wiedergef. mmol	Farbe der Vorlage	Kondensat mit flüss. Luft	Sonderbeobachtungen und Bemerkungen
1	Zuckerkohle	1000	60	qualitativ						SO_2 H_2S	8,50 17,00	— —		viel H_2S wenig CS_2	
2	„	800	89	2,2630	2,2241	−1,7	0,95	0,66	21,63	SO_2 H_2S	12,57 25,14	3,60 11,66	farblos		53,6 % Umsatz
3	„	600	60	1,9641	1,9655	+0,07	—	—	19,60	SO_2 H_2S	8,42 16,86	1,20 4,46	„		73,6 % Umsatz
4	„	450	60	2,3461	2,3469	0,0	—	—	20,65	SO_2 H_2S	8,53 17,05	1,30 2,63	„		84,6 % Umsatz
5	„	300	60	2,1496	2,3046	+7,2	6,7	4,83	14,44	SO_2 H_2S	8,54 17,09	2,71 3,40	„		80,0 % Umsatz
6	„	150	60	qualitativ						SO_2 H_2S	8,34 16,69	4,8 9,9	„		41,0 % Umsatz
7	Holzkohle	1000	60	„						SO_2 H_2S	8,53 17,05	— —		viel H_2S wenig CS_2	
8	„	800	90	1,6754	1,4965	−10,6	13,49	6,29	0,18	SO_2 H_2S	12,80 25,60	0,0 23,16	tiefgelb		
9	„	600	90	1,6604	1,8853	+13,5	17,6	10,35	5,5	SO_2 H_2S	12,78 25,55	0,0 18,4	gelb		

9	„	600	90	1,6604	1,8853	+13,5	17,6	10,35	5,5	SO_2 H_2S	12,13 25,55	0,0 18,4	gelb		
10	Holzkohle	450	60	1,4678	1,7961	+22,4	21,0	11,94	6,86	SO_2 H_2S	8,56 17,12	0,8 5,0	schwach gelb		
11	„	300	60	1,6870	2,0504	+21,5	—	—	6,74	SO_2 H_2S	8,48 16,95	0,0 5,6			
12	„	300	60	qualitativ						SO_2 H_2S	— 16,94	— 16,50			
13	Aktive Kohle	1000	75	„						SO_2 H_2S	im Verhältnis 1 : 2, nicht genau gemessen			viel H_2S 0,5 ccm CS_2	
14	„	1000	180	„						SO_2 H_2S	qualitativ —	— —		S, SO_2 0,5 ccm CS_2	Kohle fast aufgebraucht
15	„	1000	80	„						SO_2 H_2S	— qualitativ	— —		sehr viel H_2S wenig CS_2	H_2S verstopfte d. Vorl. i. flüss. Luft
16	„	1000	77	0,8578	0,4730	−45,0	—	—	0,33	SO_2 H_2S	11,0 22,0	0,5 14,35	tiefgelb		
17	„	800	75	qualitativ						SO_2 H_2S	im Verhältnis 1 : 2, nicht genau gemessen			viel H_2S Spur CS_2	
18	„	800	105	0,8181	0,5926	−27,5	17,86	3,3	1,5	SO_2 H_2S	14,93 29,86	0,0 30,0	tiefgelb		
19	„	800	60	0,8327	0,8539	+ 2,5	2,93	0,78	0,0	SO_2 H_2S	— 16,98	— 12,46	farblos		
20	„	800	60	0,7855	0,7216	− 2,6	16,80	3,80	0,1	SO_2 H_2S	8,46 —	0,80 2,00	gelb		
21	„	600	90	0,8009	0,9064	+13,2	27,2	7,68	8,86	SO_2 H_2S	11,27 22,52	0,0 17,42	schwach gelb		
22	„	450	60	0,7252	1,1462	+58,0	—	—	1,89	SO_2 H_2S	8,52 17,05	1,1 5,4	schwach gelb		
23	„	300	60	0,7999	1,3238	+65,5	—	—	0,0	SO_2 H_2S	8,55 17,11	1,3 4,77	farblos		
24	„	300	60	—	—	—	—	—	—	SO_2 H_2S	8,40 —	8,10 0,0	„		

eine ebensolche Einstellung erwartet werden. Es wird aber mehr H_2S gefunden, als dieser Einstellung des Gleichgewichts entsprechen würde. Versuch Nr. 17 mit aktiver Kohle zeigt in Bestätigung der Ergebnisse anderer Forscher (Wibaut, Powell), daß sich schon ab 800° kleine Mengen Schwefelkohlenstoff bilden können. Dieser Schwefelkohlenstoff muß aber mit dem aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd gebildeten Wasser ins Gleichgewicht treten. Die Reaktionen

$$\begin{array}{ll} CS_2 + H_2O = COS + H_2S & \text{und} \\ COS + H_2O = CO_2 + HS & \\ \hline CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S + 17{,}3\ \text{Kal}^1) & \end{array}$$

sind von Witzeck[2]) studiert worden. Er fand, daß die Hydrolyse schon bei 150° beginnt und bei 400—450° vollständig ist. Es ist somit nur wahrscheinlich, daß die Zunahme des Schwefelwasserstoffs bei 800° (Versuch 2) auf die Mitwirkung des Schwefelkohlenstoffs zurückzuführen ist, um so mehr, als bei 1000° so viel Schwefelkohlenstoff in Versuch 1 entstand, daß in den Gasen noch nachweisbare Mengen von ihm enthalten waren.

Bei der Holzkohle (Versuch 10 und 11) wird das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels schon bei niederer Temperatur durch Nebenreaktionen erheblich gestört. Solche Nebenreaktionen sind

1. Reduktion des SO_2 durch Kohlenstoff,
2. Reduktion des SO_2 durch den aus der Kohle entweichenden H_2 und CO,
3. Adsorption des Schwefels.

Durch das Verschwinden des SO_2 aus dem Hydrolysengleichgewichte des Schwefels

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O$$

wird dieses nach links verschoben, während der Vorgang 3, die Adsorption, eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts bewirkt. Als Ergebnis der Versuche zeigt sich nun, daß das SO_2 vollkommen verschwindet, ein Teil des Schwefels entweicht

---

[1]) Berechnet aus bekannten Daten (Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl.).

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung 46, 21 (1903).

als H_2S, ein anderer Teil bleibt an der Kohle adsorbiert. Bei höherer Temperatur, etwa 600 und 800° (Versuch 8 und 9) nimmt nun der Schwefelwasserstoff beträchtlich zu. Diese Zunahme erklärt sich daraus, daß in dem Adsorptionsgleichgewicht des Schwefels mit der Kohle mit steigender Temperatur der Partialdruck des Schwefels zunimmt, der dann wieder mit Wasserdampf im Gleichgewicht H_2S und SO_2 bilden kann, wobei das entstandene SO_2 durch sekundäre Reduktion verschwindet. Man kann aber für 800° auch weiterhin annehmen, daß die Zunahme des Schwefelwasserstoffs durch Hydrolyse des bei diesen Temperaturen bereits in geringem Ausmaße auftretenden Schwefelkohlenstoffs bedingt ist.

Die vorgelegte Natronlauge war nun mit zunehmender Temperatur immer tiefer gelb gefärbt. Zunächst wurde angenommen, daß sich Polysulfid gebildet habe. Das traf aber nicht zu, denn beim Erhitzen eines aliquoten Teiles der Vorlage mit Sulfitlösung trat keine Entfärbung ein, es konnte auch keine Zunahme des Thiosulfatgehaltes festgestellt werden. Ebensowenig ergab sich ein sicherer Hinweis dafür, daß ein Salz der Thiokohlensäure vorlag. Welche Stoffe die Gelbfärbung veranlaßten, konnte nicht festgestellt werden. Interessant hierbei sind die Versuche Nr. 19 und 20, bei denen aktive Kohle allein mit H_2S oder allein mit SO_2 behandelt wurde. Mit H_2S war die Vorlage farblos, mit SO_2 merklich gelb gefärbt, so daß vielleicht die Gelbfärbung auf eine unter Mitwirkung von Sauerstoff entstandene organische Verbindung zurückzuführen ist. Im übrigen zeigen diese beiden Versuche, daß der Schwefelwasserstoff vermutlich nur in dem Maße, als er in freien Schwefel dissoziiert, mit der Kohle reagiert, während das SO_2 fast vollkommen verschwindet (vgl. Spalte 9 und 10).

Die bei der Hydrolyse des Schwefels in Gegenwart von Holzkohle gemachten Beobachtungen traten nun bei der aktiven Kohle in verstärktem Maße auf. Neue Erscheinungen wurden nicht gefunden.

Durch die Versuche Nr. 1, 7, 13, 14, 15 und 17 wurde an allen drei Kohlearten die Bildung von Schwefelkohlenstoff qualitativ nachgewiesen. Hierbei wurde die Vorlage mit der Natronlauge weggelassen und das aus dem Heizbad aus-

tretende Gasgemisch mit flüssiger Luft (wegen der zu erwartenden kleinen Mengen) gekühlt (vgl. Fig. 39).

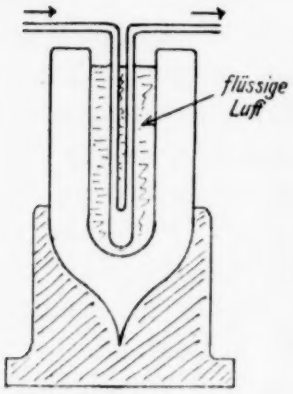


Fig. 39

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff hatten sich in fester Form niedergeschlagen. Durch Erwärmen des Kondensationsrohres auf Zimmertemperatur verdampfte der Schwefelwasserstoff, während sich der Schwefelkohlenstoff in Form eines Tröpfchens auf dem Boden des Rohres sammelte, der dann durch seinen typischen Geruch und durch sein Lichtbrechungsvermögen als solcher identifiziert wurde.

Auf Kohlenoxysulfid wurde nicht besonders geprüft. Es trat bei diesen Versuchen wahrscheinlich ebenfalls mit auf, war aber für die vorliegende Arbeit ohne besonderes Interesse.

D. Die Durchführung der Versuche bei Zimmertemperatur und ihre Ergebnisse

Die Versuche über die Kontaktwirkung amorpher Kohle wurden weiterhin bei Zimmertemperatur wiederholt. Dabei mußte aber beachtet werden, daß die Gase vollkommen trocken zur Reaktion gebracht werden mußten. Die Gefäße mit dem Trockenmittel Phosphorpentoxyd wurden an das Reaktionsgefäß angeschmolzen (vgl. Fig. 40). Hierauf wurde dieses mit der amorphen Kohle beschickt und im Stickstoffstrom soweit als möglich ausgeglüht. Nach dem Erkalten strömte ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in nicht genau gemessenem Verhältnis über die Kohle.

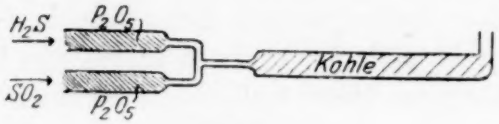


Fig. 40

Bei Verwendung von Zuckerkohle und Holzkohle konnte nach 20 Minuten keinerlei Einwirkung beobachtet werden, während die aktive Kohle nach etwa 2—3 Minuten eine immer

stärker werdende Schwefelabscheidung erzeugte. Vermutlich wird durch die infolge der Adsorption gon H_2S und SO_2 an der aktiven Kohle freiwerdende Kompressionswärme die Reaktion eingeleitet.

III. Teil

Das Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle und Wasserdampf

A. Allgemeines

Die Verhältnisse, die beim Zusammenwirken von Pyrit, Kohle und Wasserdampf auftreten, wurden in der Weise studiert, daß die experimentellen Ergebnisse der einzelnen Reaktionen

1. Pyrit und Wasserdampf,
2. amorphe Kohle und Wasserdampf,
3. amorphe Kohle, Pyrit und Wasserdampf

miteinander verglichen wurden.

Wenn man amorphe Kohle mit Wasserdampf behandelt, dann ist der Vorgang:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

in seiner Geschwindigkeit von der Natur der verwendeten Kohlen abhängig. Das nun noch hinzutretende Wassergasgleichgewicht ist zwischen den durch die Existenzgrenzen des Pyrits bestimmten Temperaturen bis 600° noch schwer beweglich. Ob die Asche der verwendeten Kohlen die Einstellungsgeschwindigkeit wesentlich oder nur wenig beeinflußt, läßt sich schwer entscheiden. Wollte man die Einwirkung des Wasserdampfes auf die amorphen Kohlen kennenlernen, dann mußte man sie einzeln unter gleichen Versuchsbedingungen mit Wasserdampf in Reaktion bringen und die dabei entstandenen Beträge an CO_2, CO und H_2 messen.

Nun entweicht aber aus amorpher Kohle schon beim Erhitzen im Stickstoffstrom eine gewisse Menge der gleichen Gase, und diese sind bestrebt, sich miteinander ins Gleichgewicht zu setzen. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die

Ausbeute an CO_2, CO und H_2 ergibt sich demzufolge als Differenz zweier Versuche, bei denen die gleiche Kohle

2a) im Stickstoffstrom,
2b) im Wasserdampfstrom

erhitzt wurde.

Beim Verkoken von Kohle in der Kokerei findet nun zwischen den Temperaturen von 500—600° keine wesentliche Wasserdampfentwicklung mehr statt. Die Versuche unter 3. entsprechen also nicht den in der Technik auftretenden Verhältnissen. Um einen ungefähren Vergleich mit den Vorgängen in der Kokskammer ziehen zu können, war es fernerhin notwendig, als Versuchsreihe 4

4. Kohle und Pyrit im Stickstoffstrom

zu erhitzen.

Der Pyrit dissoziiert bei 500° nur wenig, bei 600° weitgehend in Schwefeleisen und freien Schwefel, die Versuche brauchten demzufolge nur zwischen diesen beiden Temperaturen ausgeführt zu werden. Um nun den Verhältnissen in der Kokskammer tunlichst nahe zu kommen, muß man bedenken, daß eine Charge in der Kokskammer 20 Stunden verweilt und während dieser Zeit auf etwa 1100° erhitzt wird. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, daß während des Versuchs die Temperatur im Reaktionsgefäß etwa innerhalb 50 Minuten von 500° auf 600° gesteigert wurde. Nachdem alsdann die Temperatur jedesmal noch etwa 20 Minuten auf 600° belassen worden war, wurde der Versuch abgebrochen.

Als Versuchsapparatur wurde dieselbe verwendet, die in Fig. 27 (S. 53) dargestellt ist. Auf S. 56 ist die Beobachtung wiedergegeben, daß der Kühler (Fig. 28) aus Quarz durch den Wasserdampf aufgerauht worden war. Zur Vermeidung dieser Aufrauhung wurde für die vorliegenden Versuche deshalb ein ebensolcher Kühler aus gewöhnlichem Geräteglas benutzt. Die Benutzung gewöhnlichen Glases war in diesem Falle möglich, da eine genügend rasche Abkühlung der Capillare bei den Reaktionstemperaturen 500° und 600° schon durch Hindurchsaugen eines raschen, wasserdampffreien Luftstromes erreicht wurde.

Vermutlich ist mit dieser Versuchsanordnung auch das Wassergasgleichgewicht — soweit es sich überhaupt vollständig eingestellt haben sollte — eingefroren worden.

B. Die verwendeten Materialien

1. Der Pyrit

Der für diese Versnche verwendete Pyrit stammte aus Schutzbach a. d. Sieg. Es wurden nur besonders schöne, einwandfreie Krystalle ausgelesen. Diese wurden auf Reiskorngröße zerkleinert, wiederum ausgelesen und dann im Eisenmörser zerstoßen. Es gelangte der beim Abziehen zwischen den beiden Sieben von 155 und 210 Maschen/qcm anfallende Anteil zur Verwendung.

Der Pyrit enthielt 53,1 % Schwefel, während die Formel FeS_2 53,4 % verlangt.

2. Die amorphe Kohle

Wenn eine Kohle verschwelt oder in der Kokerei verkokt wird, entweicht aus ihr zunächst bis 450° der Teer, aber erst ab 500° zerfällt der Pyrit, so daß dieser also zum größten Teile wahrscheinlich nur mit einem Halbkoks in Reaktion treten kann. Um nun das Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle und Wasserdampf auch an einem Beispiele der Praxis zu studieren, wurde außer den auf S. 74 ff. angegebenen, amorphen (gereinigten) Kohlen auch gerade zur Verfügung stehender, in der Fischerschen Drehtrommel erhaltener Braunkohlenhalbkoks verwendet, und zwar

1. ein Halbkoks einer mulmigen Braunkohle der Riebeckschen Montanwerke (Grube in Stedten) mit einem Aschegehalt von 19,0 bis 19,5 %;
2. ein Halbkoks einer stark lignitischen, niedersächsischen Braunkohle (genauer Fundort unbekannt) mit einem Aschegehalt von 5,4 bis 5,3 %.

Diese beiden Verkokungsprodukte wurden zunächst auf die gleiche Korngröße gebracht wie der Pyrit und dann zur Entfernung der Asche ebenfalls (wie auf S. 75 beschrieben) mit Flußsäure und Salzsäure — diesmal mehrere Tage lang auf dem Wasserbade — behandelt. Die Flußsäure reagierte mit diesem Halbkoks unter lebhaftem Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung, während Siliciumtetrafluorid in großer Menge fortging. Die Flußsäure wurde durch Dekantieren in der Platinschale, die Salzsäure durch die gleiche Operation im Becherglas zum allergrößten Teil entfernt. Nachdem der Koks durch Absaugen auf einer Porzellannutsche lufttrocken gemacht worden war, wurde das noch verbliebene Wasser und die Säure durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf etwa 300° ausgetrieben.

Hierbei trat eine beträchtliche Volumenabnahme ein, die, wenn die Trocknung in einem hohen, mit der Kohle gefülltem Rohre vorgenommen wurde, beim Koks der Stedtener Kohle 12 %, bei dem der lignitischen Kohle 10 % betrug. Eine nachträgliche Quellung dieses auf 300° erhitzt gemessenen Produktes durch Kochen mit Salzsäure konnte nicht erzielt worden.

Es enthielt dann:

1. der Halbkoks aus Stedtener Braunkohle 0,89 und 0,93 % Asche,
2. der Halbkoks aus lignitischer Braunkohle 1,55 und 1,61 % Asche.

3. Der Wasserdampf

Es war besonders wichtig, bei allen Versuchen möglichst immer die gleiche Menge Wasserdampf anzuwenden. Die Messung dieses Wasserdampfes wurde so vorgenommen, daß sich ein langsamer Stickstoffstrom bekannter Geschwindigkeit in einem genau auf 97° gehaltenen Rundkolben (Gefäß *A* der Fig. 41) mit Wasserdampf beladen konnte. Diese Temperatur von 97° wurde mit einem reichsgeeichten, in Zehntelgrade geteilten Quecksilberthermometer gemessen, während die Heizung mit Hilfe des schon mehrfach dargestellten größeren Wasserbades bewirkt wurde.

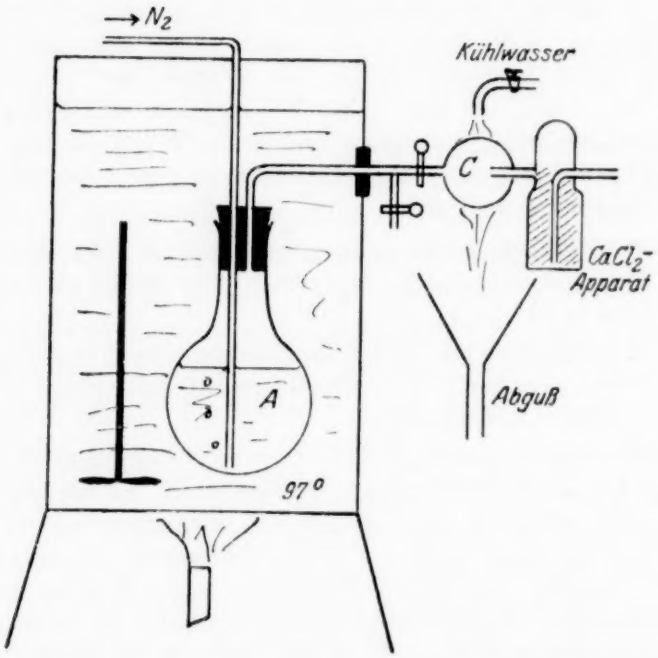


Fig. 41

Der Stickstoff wurde in einem der S. 14 beschriebenen Strömungsmesser gemessen, ohne die Feinheit einer Temperatur- und Barometerkorrektur. Der Stickstoffströmungsmesser war mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit gefüllt und wurde bei allen Versuchen auf immer den gleichen Skalenteil eingestellt. Durch Wägung wurde dann bestimmt, wieviel Wasser bei dieser Stellung des Strömungsmessers vom Stickstoff mitgenommen wurde, indem ein $CaCl_2$-Rohr mit besonders großer, mit fließendem Wasser gekühlter Kondens-

kugel *C* (vgl. Fig. 41) angeschlossen wurde. Auf diese Weise konnte eine Eichung des Strömungsmessers auf Stickstoff und nachherige Feststellung des mitgenommenen Wasserdampfes aus Tabellen umgangen werden.

C. Die einzelnen Reaktionen

1. Pyrit und Wasserdampf

Die Versuche von Foerster und Geissler[1]) über die alleinige Reaktion zwischen Pyrit und Wasserdampf sind als Kurvenbild in Fig. 42 veranschaulicht. Die Ordinate ist die Zeit in Stunden, während die Abszisse den Prozentgehalt an Schwefel im verbleibenden Rückstand darstellt, wobei der Anfangsgehalt an Schwefel = 10 gesetzt wurde.

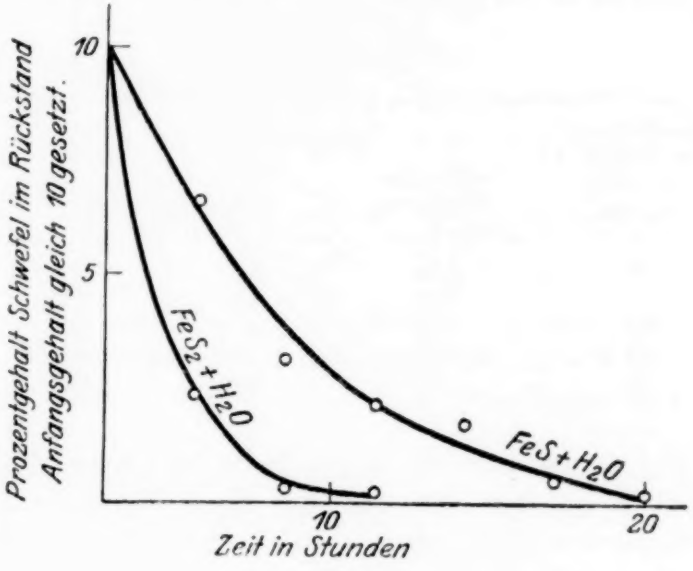


Fig. 42

Die von Foerster und Geissler angewandten Mengen Wasserdampf sind reichlich groß (500 g H_2O = 622 Liter gasförmiges Wasser in der Stunde = 40 cm Gasgeschwindigkeit in der Sekunde) und entsprechen kaum den Verhältnissen in der Praxis. Immerhin zeigen sie, daß bei einem so großen Wasserdampfüberschuß der Pyrit bei 500° nach etwa 2 bis 3 Stunden weitgehend zerfallen ist.

Foerster und Geissler haben die für vorliegende Arbeit besonders wichtige Gasphase nicht studiert. Aus diesem

[1]) a. a. O.

Grunde wurden ihre Versuche wiederholt und die Reaktion gasanalytisch verfolgt.

Bei Verwendung der auf S. 53 dargestellten Apparatur für diese Reaktion zeigte sich zunächst in dem Reaktionsgefäß ein starkes Temperaturgefälle in der Richtung des einströmenden Wasserdampfes (vgl. folgende Fig. 43 und Tabelle 21). Das liegt daran, daß erstens mehr Wasserdampf als früher Stickstoff in der Zeiteinheit den Querschnitt passierte, und daß weiterhin der Wasserdampf eine viel größere spezifische Wärme und besseres Wärmeleitvermögen besitzt. Deshalb wurde auch an der Eintrittsstelle des Wasserdampfes die Heizungswicklung verdoppelt. Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind in Tabelle 21 enthalten.

Tabelle 21

Entfernung vom Punkt 0 im Ofen in cm	Temperatur in ° C		
	mit alter Wicklung	Ofen neu gewickelt	
0	495	500	602
5	488	502	603
10	469	500	602
15	448	508	607
18	—	510	611

In Fig. 43 ist nun die schon Seite 53 dargestellte, hier verwendete Apparatur mit den für diese Versuche nötigen Abänderungen wiedergegeben. Bei *e* befand sich die eingewogene Menge Pyrit, zusammengehalten durch einen kleinen lockeren Asbeststopfen. Der Stickstoff wurde im Strömungsmesser *M* gemessen, nahm in *A* die Tension des Wassers bei 97° an und nach Passieren des Ofens wurde er mitsamt den entstandenen gasförmigen Reaktionsproduktes rasch auf 99° gekühlt und durch die Vorlage B (mit 10prozent. Natronlauge) geführt. Das Heizbad II mußte auf höherer Temperatur gehalten werden als Bad I, da sich sonst im Kühler Wasser niedergeschlagen hätte, was unter allen Umständen vermieden werden mußte. Nach Beendigung eines jeden Versuches konnte während des Auskühlens des Ofens durch die Nebenleitung *N* trockener Stickstoff zum Ausspülen durch den Ofen geleitet

werden, indem die beiden Quetschhähne Q_1 und Q_2 geschlossen, Q_3 aber geöffnet wurde.

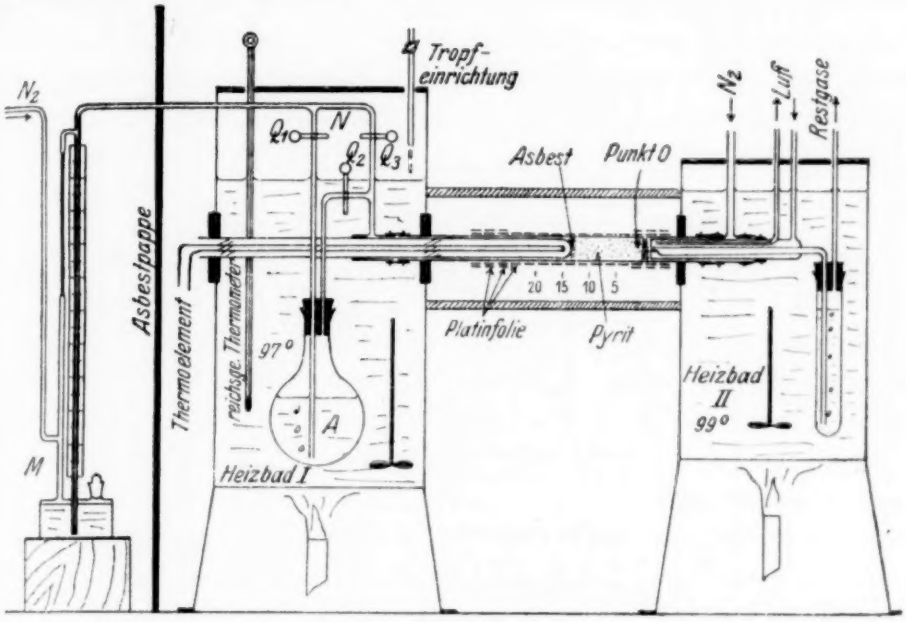


Fig. 43

Das in den beiden Heizbädern verdampfende Wasser wurde mittelst einer Tropfvorrichtung aus einer Mariotteschen Flasche ersetzt, ein Überschuß dieses Frischwasser verließ dauernd in langsamem Strom durch einen nicht mit eingezeichneten Überlauf das Heizbad.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Die Rubriken 1—10 der Tabelle bedürfen keiner Erläuterung. Zur Berechnung des aus der Hydrolyse des Schwefeleisens entstandenen H_2S-Schwefels (Spalte 11) muß man folgendermaßen verfahren.

Der aus dem Pyritzerfall

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S \qquad (1)$$

frei gewordene Schwefel tritt mit Wasserdampf ins Gleichgewicht

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2 \qquad (2)$$

und in der Vorlage bildet sich das Thiosulfat nach der Gleichung

$$SO_3'' + S = S_2O_3''. \qquad (3)$$

Tabelle 22

Pyrit im Wasserdampfstrom erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nummer des Versuchs	Temperatur	Versuchsdauer	Menge Wasser in der Stunde	Einwage Pyrit	Gewichtsverlust nach dem Versuch	Gefunden in der Vorlage B			Freier Schwefel im Kühler	Durch Hydrol. des gebildeten FeS entstandener H_2S/S	Aus Vorlage berechnet Verlust des Pyrits	Aus Vorlage berechnet verschwundener Pyrit		Aus dem verschwund. Pyrit sind entstand. FeS	Davon sind hydrol. gespalten FeS		Freier Schwefel insgesamt
						SO_2/S	H_2S/S	Thios./S									
	°C	Min.	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	in % des angew. Pyrits		g	in % des FeS im angew. Pyrit	g
1	500	300	8,0	7,957	0,703	0,177	0,550	0,064	0,0	0,132	0,703	2,464	31	1,807	0,359	20	0,032
2	550	300	8,0	8,062	2,003	0,552	1,368	0,058	0,161	0,207	2,000	7,236	90	5,305	0,569	10,7	0,190
3	550	120	8,0	8,122	1,296	0,353	0,813	0,042	0,103	0,066	1,267	4,653	57	3,408	0,180	5,3	0,124
4	600	80	8,0	7,628	1,876	0,402	0,983	0,124	0,351	0,065	1,827	6,747	89	4,947	0,178	3,6	0,413

Nach (3) verschwindet also ein Teil des SO_2. Das nach (2) entstandene SO_2 ist also gleich der Summe von Spalte 7 plus der Hälfte von Spalte 9, und das Doppelte dieser Summe entspricht nach (2) dem aus der Hydrolyse des freien Schwefels gebildeten H_2S-Schwefel. Zieht man diesen von dem maßanalytisch gefundenen H_2S-Schwefel (Spalte 8) ab, dann erhält man die aus der Hydrolyse des Schwefeleisens

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S \qquad (4)$$

entstandene Menge H_2S-Schwefel in Spalte 11.

Der in Spalte 6 durch Wägung festgestellte Gewichtsverlust läßt sich auch berechnen. Der nach (1) abgegebene Schwefel ist gleich der Gesamtmenge des freien Schwefels, also Spalte 10 plus der Hälfte der Spalte 9, vermehrt um die oben berechnete, der Gleichung (2) entsprechende Menge SO_2-Schwefel und H_2S-Schwefel. Nun tritt im Schwefeleisen nach Gleichung (4) an Stelle eines Schwefelatoms ein Sauerstoffatom, der Gewichtsverlust nach (4) ist also, da sich die Atomgewichte von Schwefel und Sauerstoff wie 2:1 verhalten, gleich der Hälfte des in Spalte 11 berechneten H_2S-Schwefels.

FeO ist aber keineswegs das endgültige Endprodukt der Hydrolyse des Pyrits (vgl. S. 77), sondern es stellt sich weiterhin das Gleichgewicht

$$3\,FeO + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2 \qquad (5)$$

ein, das bei diesen Temperaturen und dem großen Überschuß an Wasserdampf vermutlich vollständig auf seiten des Fe_3O_4 liegt.

3 Mol FeO nehmen also 1 Sauerstoffatom auf. Der Gewichtsverlust wird um $^1/_3$ des halben Betrages der Spalte 11 geringer.

Der Gesamtgewichtsverlust ist alsdann, wenn die römischen Ziffern die Versuchsergebnisse in den einzelnen Rubriken der Tabelle 22 bedeuten:

$$\underset{\text{freier S}}{[{}^1/_2\,IX + X]} + \underset{SO_2/S}{[VII + {}^1/_2\,IX]} + \underset{H_2S/S}{[2(VII + {}^1/_2\,IX)]} + \underset{0}{[{}^1/_2\,XI - {}^1/_6\,XI]}$$

Zur Erklärung der kleinen Abweichungen um 2—3% der Spalte 6 und 12 bei Versuch 3 und 4 sei bemerkt, daß das als Rückstand im Ofen verbliebene Produkt bei diesen Temperaturen sehr hart und an der Ofenwand angebacken war, so daß es mit großer Vorsicht herausgekratzt werden mußte.

Außerdem war bei Versuch 4 freier Schwefel durch die Vorlage B hindurchgegangen (vgl. S. 30), der sich somit der Messung entzogen hatte.

Aus dem oben berechneten, nach Gleichung (1) entstandenen Schwefel errechnen sich ohne weiteres die Spalten 13, 14 und 15. Spalte 16 ist berechnet aus Spalte 11.

Die Versuche zeigen, daß der Pyrit unter den vorliegenden Bedingungen bei 500° noch recht langsam zerfällt, bei 550° geht der Zerfall etwa 5 mal so schnell als bei 500°. Es ist verwunderlich, daß nun bei 600° bei relativ auch längerer Versuchsdauer nur 89 Proz. des Pyrits zerfallen sind. Die letzten Reste setzen sich anscheinend langsam um, die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels durch das beim Pyritzerfall entstandene FeS und FeO wird im Einklange mit der Annahme von Foerster und Geissler hierfür verantwortlich gemacht werden können.

Interessant ist das Ergebnis Spalte 17, daß die Hydrolyse des gebildeten Schwefeleisens mit zunehmender Temperatur immer geringer wird. Die von Foerster und Geissler angenommene Eisenoxyd-Schutzschicht scheint mit wachsender Temperatur immer dichter zu werden.

Der in Spalte 18 verzeichnete freie Schwefel kann bei dem großen Wasserdampfüberschuß sehr wohl dem Gleichgewichtszustand

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2$$

entsprechen. Eine Berechnung läßt sich nicht durchführen, da der mit angewandte Stickstoff in seiner Menge unbekannt ist. Die größere Menge freien Schwefels bei Versuch 4 zeigt dann, daß die Geschwindigkeit des Pyritzerfalls — vermutlich bei 600° — schnell sehr groß geworden sein muß.

Ohne jedwede Untersuchung des im Ofen verbliebenen Rückstandes gibt so die Analyse der Gasphase genügend Aufschluß über die Hydrolyse des Pyrits. Eine Bestimmung des FeS und FeO (bzw. Fe_3O_4) im Rückstand wurde deswegen unterlassen, weil — wie schon S. 77 dargelegt — das dreiwertige Eisen in der Lösung den entwickelten Schwefelwasserstoff oxydiert haben würde.

2. Der Wassergasprozeß mit amorpher Kohle

a) Amorphe Kohle, erhitzt im Stickstoffstrom

Beim Erhitzen der amorphen Kohle bzw. des Halbkokses im Stickstoffstrom zwischen 500° und 600° kann aus der Kohle nun entweichen (neben vielleicht geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen)

CO_2, CO, H_2, H_2O und H_2S,

denn mit Ausnahme der Holz- und Zuckerkohle sind die verwendeten Kohlen alle schwefelhaltig. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nebeneinander in einem Versuch in strömenden Gasen quantitativ zu erfassen, ist nur schwierig durchführbar, demzufolge wurde zunächst in einer besonderen Einwage die entwickelte Menge H_2S bestimmt. Für diese Versuche wurde wiederum die Apparatur der Fig. 43 benutzt, indem der Stickstoff durch die Nebenleitung *N* strömte. Die Versuchsergebnisse gibt die Tabelle 23 wieder.

Tabelle 23

Amorphe Kohle für sich im Stickstoffstrom auf 500–600° erhitzt.

Amorphe Kohle	Einwage in g	Gef. H_2S in mmol	H_2S in g	In Gewichts-Prozent
Halbkoks aus Stedtner Braunkohle	8,602	0,67	0,0228	0,23
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,915	0,14	0,0048	0,08
Aktive Kohle	3,933	0,08	0,0027	0,07
Holzkohle	3,539	—	—	—
Zuckerkohle	—	—	—	—

Bei der Titration des Schwefelwasserstoffs in der Vorlage wurden immer kleine Mengen (0,1—0,2 mmol) SO_2 gefunden. Das ist zunächst verwunderlich. Diese kleinen Mengen sind aber nur die oben schon erörterten (S. 23) Titrationsfehler. Sie können demzufolge ohne Bedenken unberücksichtigt gelassen werden.

Zur Bestimmung der restlichen gasförmigen Produkte wurde nun so verfahren, daß das Wasser in einem $CaCl_2$-Apparat, wie er in der organischen Elementaranalyse benutzt wird, aufgefangen wurde, während die Kohlensäure in dem

ebenfalls dort bekannten Kaliapparat (mit Kalilauge 1 : 1 gefüllt) absorbiert wurde. Das Kohlenoxyd und der Wasserstoff wurden anschließend über Kupferoxyd verbrannt und dann als Wasser und Kohlensäure gewogen.

Wollte man nun ganz genau unter den gleichen Versuchsbedingungen arbeiten, wie bei den Versuchen mit Wasserdampf, dann müßte der Stickstoff mit ebensolcher Geschwindigkeit wie dort über die Kohlen strömen. Das läßt sich aber nicht durchführen, da die Absorptionsapparate bei diesen Geschwindigkeiten viel zu absorbierendes Gas durchlassen. Es wurde so verfahren, daß 1200 ccm Stickstoff in der Stunde durch den Querschnitt des Versuchsrohres strömten.

Diese Gasmenge wurde gemessen, indem der aus dem Strömungsmesser austretende Stickstoff in einem umgestürzten, mit Wasser gefüllten Standzylinder aufgefangen wurde (siehe Fig. 44). Dieser Zylinder stand in einer bis zum Rande mit Wasser gefüllten, schrägstehenden Krystallisierschale, aus der das in dem Zylinder verdrängte Wasser in ein gewogenes Becherglas an einem Glasstabe heruntertropfte und darin durch Wägung bestimmt werden konnte. Es wurde so lange Stickstoff in den Zylinder geleitet, bis der Wasserspiegel im Zylinder die Höhe des Wasserspiegels in der Krystallisierschale erreicht hatte, um das Gas unter Atmosphärendruck zu messen. Diese Einrichtung hat den Vorteil, daß durch das entweichende Wasser keine Druckänderungen eintreten, der Strömungsmesser also sehr gut konstant auf einer Stelle stehen bleibt.

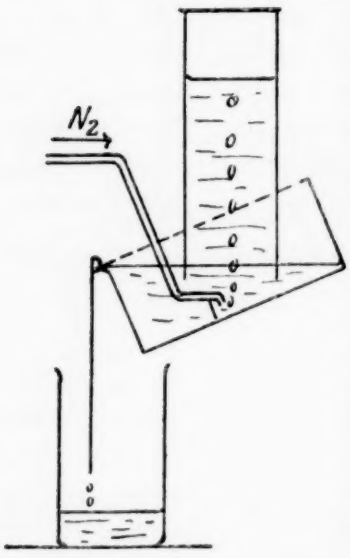


Fig. 44

Die Feineinstellung des Gasstromes wurde durch einen Schraubenquetschhahn von der in Fig. 45 ersichtlichen Bauart bewirkt.

Die aus dem Kühler (Fig. 46) austretenden Gase wurden außerhalb des Heizbades II (vgl. Fig. 43) zuerst durch zwei $CaCl_2$-Apparate, dann durch zwei Kaliapparate geleitet. Aus

Gründen der Sicherheit wurden bei der relativ großen Geschwindigkeit der Gase immer zwei Apparate einer Gattung verwendet. Es konnte jedoch im zweiten Gefäß nie eine merkliche Gewichtsveränderung festgestellt werden.

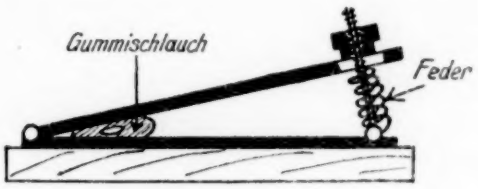


Fig. 45

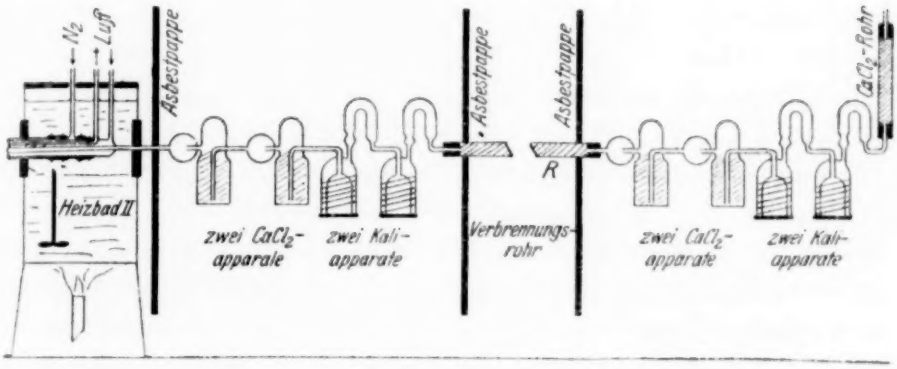


Fig. 46

Tabelle 24

Amorphe Kohle für sich im Stickstoffstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8
Art der Kohle	Einwage g	$CO_2 + H_2S$ g	H_2S ber. aus Tab. 31 g	CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	H_2O mmol
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	7,593	0,0912	0,0208	1,6	7,2	12,3	5,7
Halbkoks aus tignitischer Braunkohle	6,196	0,0401	0,0050	0,8	5,4	6,1	3,6
Aktive Kohle	3,949	0,0069	0,0027	0,1	1,9	1,1	2,1
Holzkohle	2,673	0,0247	—	0,6	2,0	4,1	1,4
Zuckerkohle	—	keine Abgabe von Gasen					

Dann passierten die Gase das mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsrohr *R* und alsdann wieder zwei $CaCl_2$- und zwei Kaliapparate.

Der in der Tabelle 23 besonders gemessene Schwefelwasserstoff wird also in den Kaliapparaten für die Kohlensäurebestimmung mit gewogen und muß demzufolge — auf die Einwage umgerechnet — von der Kohlensäurewägung abgezogen werden. In Tabelle 24 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

b) Amorphe Kohle, erhitzt im Wasserdampfstrom

Bei diesen Versuchen sind die gleichen Bestandteile in der Gasphase analytisch zu bestimmen wie bei den Experimenten unter 2. a) im Stickstoffstrom. Die analytischen Schwierigkeiten wachsen nun beim Übergang zu den Versuchen, bei denen noch Pyrit als Reaktionsteilnehmer hinzutritt. Dort ist eine solche Differenzmethode bei großen H_2S-Werten unsicher, da der Pyritzerfall bei Gegenwart von Kohle und Wasserdampf, wie weiter unten gezeigt werden wird, trotz sorgfältigster Innehaltung immer gleicher Versuchsbedingungen etwas wechselnde Werte von H_2S gibt. Es wurde daher versucht, schon jetzt die zu erwartenden, kleinen Mengen Schwefelwasserstoffs mittels Cadmiumacetat zu entfernen.

Immerhin wurde der mit Wasserdampf aus den Kohlen ausgetriebene Schwefelwasserstoff noch gesondert — experimentell wie unter 2. a) mit Natronlauge (Fig. 43) — bestimmt und die dabei erhaltenen Werte seien zum Vergleiche mit den im Stickstoffstrom erhaltenen Werten (Tabelle 23) in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25

Amorphe Kohle für sich im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

Amorphe Kohle	Einwage in g	Gef. H_2S in mmol	In Gew.-Prozent	Gew.-Proz. aus Tab. 31
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	9,511	1,08	0,39	0,23
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,749	0,39	0,23	0,08
Aktive Kohle	4,529	0,18	0,13	0,07

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gasgemisch diente eine 10prozent. Cadmiumacetatlösung, die in zwei großen Reagenzgläsern zu je 150 ccm Inhalt in dem Heizbad II (hinter den Kühler geschaltet) auf etwa 99° gehalten wurde (siehe Fig. 47).

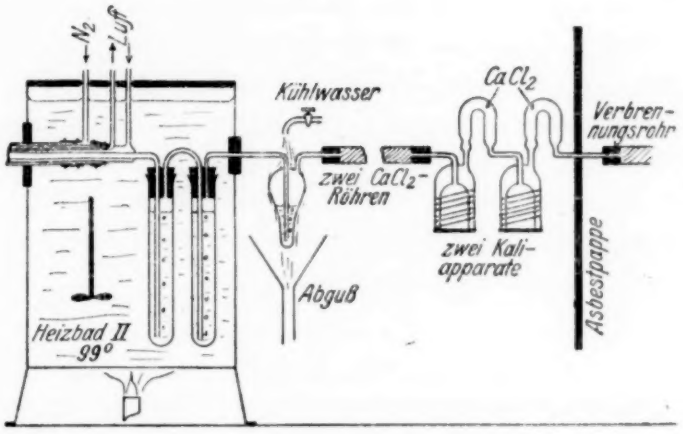


Fig. 47

Dann wurde der größte Teil des im Gasgemisch vorhandenen Wasserdampfes in einem kleinen Waschgefäß *W* kondensiert. Dieses enthielt einige Kubikzentimeter 10prozent. Cadmiumacetatlösung und wurde mit fließendem Wasser gekühlt. Hieran schlossen sich zwei längere mit $CaCl_2$ gefüllte Röhren zum vollständigen Trocknen des Gases. Die dann folgenden Absorptionsgefäße, Kaliapparate, Verbrennungsrohr usw., sind in der gleichen Weise angeordnet wie in Fig. 46.

Fast der gesamte Schwefelwasserstoff wird im ersten Reagenzglas mit Cadmiumacetat zurückgehalten, nur eine geringe Menge von Cadmiumsulfid fällt noch im zweiten Rohre aus, während im Waschgefäß *W* nur in wenigen Fällen eine Gelbfärbung beobachtet wurde.

In dem Waschgefäß *W* hat sich wahrscheinlich eine gewisse Menge Kohlensäure gelöst, die somit der Bestimmung entgeht. Dieser Fehler wurde mit in Kauf genommen, da das Wasser (20—25 ccm) aus dem Gasgemisch auf diese Weise am bequemsten zu entfernen war, und weil die gelöste Menge Kohlensäure infolge des geringen Kohlensäurepartialdruckes im Gasgemisch nicht bedeutend sein konnte.

Durch den Schwefelwasserstoff wird aus dem Cadmiumacetat eine äquivalente Menge Essigsäure freigemacht, und es bestand die Möglichkeit, daß ein Teil der Essigsäure in die Kaliapparate gelangen konnte. Das Maximum des in einem Versuche entwickelten Schwefelwasserstoffs beträgt etwa 8 Millimol. Es wurde ein Blindversuch ohne Kohle und ohne Pyrit vorgenommen, bei dem aber die vorgelegte Cadmiumacetatlösung mit 2×8 Millimol Essigsäure = 0,96 g angesäuert wurde. Die Kaliapparate hatten nach 80 Minuten Versuchsdauer konstantes Gewicht behalten.

Die experimentellen Ergebnisse, die beim Zusammentreten von Wasserdampf mit Kohle zwischen 500 und 600° erzielt wurden, sind in Tabelle 26 vereinigt.

Tabelle 26

Amorphe Kohle für sich im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Art der Kohle	Einwage g	Gefunden			Diff. zur Tab. 32			H_2 errechnet mmol
		CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	9,334	3,3	12,0	21,7	1,7	4,8	9,4	8,2
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,908	4,2	6,3	12,6	3,4	0,9	6,5	7,7
Aktive Kohle	4,053	0,7	3,6	3,2	0,6	1,7	2,1	2,9
Holzkohle	3,547	1,6	1,8	4,0	1,0	—	—	—
Zuckerkohle	7,043	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3

Bei diesen Versuchen wurden wiederum 8 g Wasser in der Stunde = 9,3 g bzw. 520 mmol Wasser in jedem Versuch angewandt. Im Vergleich zu diesem großen Wasserdampfüberschuß sind die erzielten Mengen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff sehr gering. Die Geschwindigkeit des primären, ausschlaggebenden Prozesses

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

an diesen Kohlen ist demzufolge bei 600° nur klein. Die Spalten 6—8 geben die Differenz zur Tabelle 24 wieder. Die

in diesen Spalten enthaltenen Werte rühren also aus dem zwischen den Kohlen und dem übergeleiteten Wasserdampf sich abspielenden Wassergasprozeß her.

Der durch Wägung als Wasser gefundene Wasserstoff der Spalte 8 muß in einem den Gleichungen

$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2H_2$$

entsprechenden Verhältnis zu den gefundenen Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure stehen, also es muß

1 Mol CO	1 Mol H_2 und
1 Mol CO_2	2 Mol H_2

entsprechen, dann ergibt sich eine Kontrolle der Ergebnisse dadurch, daß man durch Addition des CO-Wertes und des doppelten CO_2-Wertes die H_2-Werte berechnet. Diese sind in Spalte 9 der Tabelle 26 angegeben. Die Übereinstimmung mit Spalte 8 ist nur angenähert, wie es bei den Versuchsschwierigkeiten wohl nicht anders zu erwarten ist. Bei der Holzkohle läßt sich überhaupt nichts errechnen, da eine wesentliche Differenz gegenüber dem Blindversuch nur in der Kohlensäure gefunden wurde. Bei der Zuckerkohle ist die Gasausbeute überhaupt nur ganz geringfügig. Die Abgabe von CO_2, CO, H_2 und H_2O der Kohle durch Zerfall in ihr enthaltener organischer Reste entspricht nur an und für sich keinem Gleichgewichtszustand. Wenn man aber annimmt, daß die entweichenden gasförmigen Produkte mit der Kohle wiederum in einem Adsorptionsgleichgewichte stehen, dann würde die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs für die Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes und damit für die Ausbeute an gasförmigen Produkten von Bedeutung sein. Die nur angenäherte Übereinstimmung der Versuche mit Stickstoff und der mit Wasserdampf ließe sich dann dadurch erklären, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs nicht die gleiche gewesen ist als die des Wasserdampfes.

3. Die Reaktion zwischen Kohle und Pyrit bei Gegenwart von Wasserdampf

Der Gehalt einer normalen Kohle an Pyritschwefel kann im Höchstfall etwa 2,0—2,5 % betragen. Da der Pyritschwefel

aber erst von 500° an abgegeben wird, während Teer, Wasser und Schwelgas schon unter 500° entweichen, so würde der dabei entstandene Halbkoks — wenn der Pyrit auch hier erst oberhalb 500° sich zersetzte — etwa 3,5—4 % an Pyritschwefel enthalten.

Aus Gründen größerer analytischer Genauigkeit, die weiter unten näher erläutert sind, wurde ungefähr das Doppelte der eben berechneten Menge Pyrit angewandt.

a) Die bei der Reaktion entstehenden Mengen von H_2S

Zunächst wurde wieder in einer besonderen Versuchsreihe zwischen 500 und 600° mit Hilfe der in Fig. 43 dargestellten Apparatur, also im Strom mit Wasserdampf bei 97° beladenen Stickstoff, der im Gasgemisch auftretende Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Versuchsergebnisse gibt die Tabelle 27 wieder.

In Spalte 7 und 8 der Tabelle 27 sind die in der Vorlage B der Fig. 43 gefundenen Mengen SO_2 und H_2S verzeichnet. Nun entwickelt die Kohle auch ohne Pyrit H_2S, dessen Betrag aus der Tabelle 25, umgerechnet auf die Einwage in Spalte 3, sich in Spalte 9 wiederfindet. In Spalte 10 ist der sich hieraus ergebende, aus dem Pyrit entwickelte H_2S angegeben. Dieser H_2S-Schwefel resultiert aber nicht allein aus dem Pyritzerfall

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S,$$

sondern er stammt auch aus der Hydrolyse des entstandenen FeS

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S.$$

Eine Bestimmung des nach dieser Gleichung entwickelten Schwefelwasserstoffs war leider in Unkenntnis der schönen Methode von Wöhler (S. 77) nicht durchgeführt worden, so daß die Aufstellung einer Schwefelbilanz nur angenähert möglich ist.

Die Hydrolyse des Schwefeleisens wird nach Tabelle 22 kaum 10 % des entstandenen FeS übersteigen. Die gleiche Tabelle gibt einen Pyritzerfall von etwa 90 % an. Der zu erwartende Gesamt-H_2S-Schwefel sollte also im Höchstfalle etwa 100 % des im Pyrit enthaltenen zweiten Schwefelatoms betragen. Dieser prozentuale Anteil ist in Spalte 11 berechnet. Er bleibt hinter dem zu erwartenden Betrage um etwa 10 bis

Tabelle 27

Tabelle 27

Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Wasserdampfstrom auf 500—600 erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Angew. Pyrit mmol	Gefunden SO_2 mmol	Gefunden H_2S mmol	H_2S aus Tab. 33 mmol	H_2S/S aus Pyrit mmol	Zerfall des Pyrits %	Adsorb. Schwefel in % der Kohle
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	6,507	0,756	5,5	6,30	0,0	6,13	0,74	5,39	86	0,4
2	desgl.	7,272	0.789	5,2	6,58	0,0	6,80	0,83	5,97	91	0,3
3	Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	7 704	0,774	4,9	6,45	0,0	5,68	0,52	5,16	80	0,5
4	desgl.	4,572	0,685	6,9	5,71	0,0	5,12	0,31	4,81	84	0,5
5	Aktive Kohle	4,118	0,749	8,2	6,25	0,4	5,23	0,16	5,50	88	0,5
6	desgl.	4,039	0,902	9,7	7,52	0,4	5,67	0,16	5,91	79	1,0
7	Holzkohle	3,762	0,426	5,4	3,55	0,0	3,19	0,0	3,19	90	0,3
8	desgl.	3,366	0,544	7,4	4,53	0,0	4,15	0,0	4,15	92	0,3
9	Zuckerkohle	5,176	0,682	6,2	5,69	1,52	4,22	0,0	5,74	101	—
10	desgl.	5,814	0,546	4,6	4,55	1,23	3,65	0,0	4,88	107	—

20 % zurück. Da nirgends freier Schwefel beobachtet werden konnte, bleibt für diese Erscheinung nur die Erklärung, daß dieser Schwefel von der Kohle adsorbiert worden ist.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung sprechen die Versuche 9 und 10. Zuckerkohle hat nur ganz geringe adsorbierende Eigenschaften, es wird hier tatsächlich, wie erwartet, 100 % gefunden. Der Befund von 107 % in Versuch 10 kann von einem Fehler in der maßanalytischen Bestimmung des H_2S und SO_2 herrühren, denn eine Differenz von 0,1 Millimol verändert den Wert der Spalte 11 bei der Zuckerkohle um 2 %.

Der von den Kohlen adsorbierte Anteil an Schwefel beträgt also rund 10—20 % des im Pyrit dem zweiten Schwefelatom entsprechenden Schwefels. In Spalte 12 ist diese Menge angegeben in Gewichtsprozent, bezogen auf die Einwage der Spalte 3.

Trotz des reichlichen Wasserdampfüberschusses nimmt die Kohle also immer noch eine kleine Menge Schwefel aus dem Pyrit auf. In natürlichen Kohlen ist nun etwa halb so viel Pyrit enthalten (oftmals noch weniger) als hier angewandt wurde, so daß man annehmen kann, daß sich dann diese aus dem Pyrit stammende Beladung der Kohle mit adsorbiertem Schwefel verringern wird.

Von größtem Interesse ist die Spalte 7. Mit Ausnahme der aktiven Kohle und der Zuckerkohle findet man kein SO_2, wie es aus der Hydrolyse des Schwefels erwartet werden sollte. Es ist das SO_2 wahrscheinlich vom Wasserstoff oder vom Kohlenoxyd reduziert worden. Demgemäß verschwindet es bei der Zuckerkohle nicht, da diese reduzierende Gase nur spurenweise bildet und auch selbst nicht reduzierend wirkt (siehe S. 81). Eine kleine Menge SO_2 tritt auch bei der aktiven Kohle auf. Ein Blick in die Tabelle 26, S. 102 zeigt aber, daß die bei aktiver Kohle im Gasgemisch auftretenden Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd wesentlich kleiner sind als diejenigen beim Braunkohlenhalbkoks. Der Pyrit zerfällt mit zunehmender Temperatur immer schneller, so daß es vorkommen kann, daß in einem Zeitabschnitt (höherer Temperatur) des Versuchs die Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd nicht zur quantitativen Reduktion des SO_2 genügen.

Bei der Holzkohle liegen die Verhältnisse genau so, und

doch tritt kein SO_2 auf. Das liegt daran, daß die Holzkohle selbst sehr lebhaft mit SO_2 reagiert, wie bereits N. Juschkewitsch und seine Mitarbeiter (a. a. O.) zeigen konnten.

Dieser Befund an der aktiven Kohle und an der Holzkohle steht in voller Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Tabelle 20, S. 82.

b) Die bei der Reaktion entstehenden Mengen von CO_2, CO und H_2

Für diese Versuche diente die in Fig. 47 dargestellte Apparatur und die damit erzielten Ergebnisse befinden sich in Tabelle 28.

Tabelle 28

Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Gefunden		
					CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	8,050	0,727	4,4	4,5	8,0	16,1
1a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			3,3	12,0	21,7
2	Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,865	0,716	5,9	5,4	3,9	9,8
2a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			4,2	6,3	12,6
3	Aktive Kohle	4,166	0,706	7,7	1,7	1,5	2,2
3a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			0,7	3,6	3,2
4	Holzkohle	3,371	0,679	8,9	2,7	1,7	3,3
4a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			1,6	1,8	4,0

In dieser Tabelle sind zum besseren Vergleiche die entsprechenden Versuche ohne Pyrit aus Tabelle 26 als 1a, 2a, 3a und 4a nochmals mit aufgeführt. Man erkennt ohne weiteres eine Zunahme der Kohlensäure und eine Abnahme des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs.

Um den Unterschied so deutlich hervortreten zu lassen, war es nötig, eine größere Menge Pyrit anzuwenden, als es

dem normalen Pyritgehalt einer Kohle entsprochen hätte. Denn bei diesen Experimenten muß man mit mindestens 5% Versuchsfehlern rechnen, so daß bei einem kleinen Pyritgehalt der Unterschied zwischen beiden Versuchsanordnungen von den auftretenden Fehlern verwischt worden wäre.

Der Wasserstoff und ebenso das Kohlenoxyd werden nun sicherlich zur Reduktion des primär aus der Hydrolyse des Schwefels entstandenen SO_2 verbraucht worden sein. Was bei diesem Vorgang an Kohlenoxyd verschwindet, sollte eigentlich an Kohlensäure wiedergefunden werden.

Bei allen Versuchen ist aber der überschießende Betrag an Kohlensäure geringer. Vermutlich hat sich doch in dem Waschgefäß *W* der Fig. 47 mehr Kohlensäure gelöst, als zunächst angenommen werden konnte.

Es war für den einwandfreien Versuch von besonderer Wichtigkeit, dafür zu sorgen, daß auf keinen Fall Schwefelwasserstoff in die Kaliapparate gelangen und so eine Vermehrung der Kohlensäure vortäuschen konnte. Da die beiden großen Reagenzgläser in Fig. 47 gerade bei dieser Versuchsreihe (mit größeren Mengen Schwefelwasserstoff) noch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff hindurchließen, konnte auf dieses gekühlte Waschgefäß *W* nicht verzichtet werden.

Eine schärfere analytische Bestimmung der Kohlensäure würde die Gesamterscheinung auch kaum beeinflussen, weshalb von einer solchen abgesehen wurde.

Für die Abnahme des Kohlenoxyds und die Zunahme der Kohlensäure wäre allerdings noch eine andere Erklärung möglich:

Die verwendeten Kohlen enthielten nur wenig Asche, nur etwa 1%. Man könnte annehmen, daß die Kontaktwirkung dieser Asche auf das Wassergasgleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

nicht besonders groß ist, da diese Asche zumeist von der Kohle eingeschlossen und eine Berührung mit ihr erst nach erfolgter Diffusion der Gase durch die Kohle möglich ist. Der alsdann den Kohlen beigemischte Pyrit liegt frei neben der Kohlesubstanz, und da aus ihm durch die Einwirkung des Wasserdampfes Fe_3O_4 entsteht, so kann dieses eine bedeutend bessere Kontaktwirkung hervorrufen als die eingeschlossene Asche. Es

muß alsdann Kohlenoxyd verschwinden, Kohlensäure sich bilden, wobei es allerdings noch fraglich erscheint, ob damit der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist. Andererseits aber ist Schwefel ein bekanntes Kontaktgift. Dem aus dem Pyrit entstandenen Fe_3O_4 ist noch eine Menge FeS beigemischt, und dieses FeS könnte die Kontaktwirkung des Fe_3O_4 bedeutend herabsetzen. Aus den Versuchen von Foerster und Geissler (S. 7) geht nun hervor, daß das entstandene Fe_3O_4 eine Schutzschicht bildet, und daß der Wasserdampf nur schwer durch diese hindurch zum noch vorhandenen FeS diffundieren kann. Aus der Tabelle 22, Spalte 17 ist ersichtlich, daß diese Schutzschicht von Fe_3O_4 mit zunehmender Temperatur immer dichter geworden sein muß. Man könnte also mit gewisser Berechtigung annehmen, daß in der für die Kontaktwirkung ausschlaggebenden Oberfläche des Zersetzungsproduktes vom Pyrit sich FeS-freies Fe_3O_4 befindet, dessen Kontaktwirkung durch Schwefel also nicht beeinträchtigt wird.

3. Kohle und Pyrit, erhitzt im Stickstoffstrom

Für diese Versuche diente die Apparatur in Fig. 43, für die Durchführung der Versuche gilt das an derselben Stelle Gesagte.

Der Pyritzerfall ist nach Versuchen von E. T. Allen (siehe S. 3) ein umkehrbarer Vorgang, so daß, um bei diesem Zerfall einen gleichen Endzustand wie bei früheren Versuchen zu erzielen, die Tension des Schwefels durch einen raschen Stickstoffstrom dauernd möglichst klein gehalten werden mußte. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wurde auf 3000 ccm in der Stunde erhöht. Diese Geschwindigkeit ist noch nicht so groß, daß befürchtet werden müßte, daß die Vorlage B der Fig. 43 den zu erwartenden Schwefelwasserstoff nicht restlos aufnehmen würde. Die Tabelle 29 enthält die Versuchsergebnisse.

Für die Erklärung der Spalten 1—10 dieser Tabelle gilt sinngemäß das über die vorangegangenen Tabellen Gesagte.

Man erkennt aus Spalte 10, daß die Entschwefelung im Stickstoffstrom weit hinter derjenigen mit Wasserdampf (Tab. 27) zurückbleibt. Beim Halbkoks aus Stedtener Braunkohle ist die Entschwefelung am weitgehendsten. Dort ist auch der

Tabelle 29.

Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Stickstoffstrom auf 500—600° erhitzt										Rückstand im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Angew. Pyrit mmol	Gef. H_2S in der Vorlage mmol	H_2S aus Tabelle 23 mmol	Differenz von 7 u. 8 mmol	H_2S/S in % d. 2. S-Atoms im Pyrit	Gef. H_2S in der Vorlage mmol	H_2S aus Tabelle 25 mmol	Differenz von 11 u. 12 mmol	H_2S/S in % d. 2. S-Atoms im Pyrit	H_2S im Rückstand mmol	Hydrolyse des FeS %
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	6,980	1,482	9,2	12,36	8,19	0,54	7,65	62	2,34	0,25	2,09	80	6,75	45
2	desgl.	9,053	0,393	2,3	3,28	3,00	0,70	2,30	70	—	—	—	—	—	—
3	Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,210	0,995	8,5	8,30	4,00	0,12	3,88	47	2,16	0,23	1,93	70	4,66	44
4	desgl.	6,630	0,455	3,4	3,79	2,30	0,16	2,14	57	—	—	—	—	—	—
5	Aktive Kohle	4,264	0,806	8,4	6,72	2,07	0,09	1,98	29	2,06	0,08	1,98	59	4,08	39
6	Holzkohle	3,608	0,543	6,9	4,53	1,28	—	1,28	28	2,68	—	2,68	87	—	—
7	desgl.	3,480	0,363	5,0	3,03	1,25	—	1,25	41	—	—	—	—	—	—
8	Zuckerkohle	6,807	0,681	4,8	5,68	0,21	—	0,21	—	3,12	—	3,12	59	—	—

Gehalt der Gasphase an Wasserstoff am größten (s. Tab. 26). Dann folgt wiederum ganz entsprechend der Wasserstoffentwicklung der Halbkoks aus lignitischer Braunkohle. Die Entschwefelung ist nun bedeutend geringer bei der aktiven Kohle und bei Versuch 6 mit Holzkohle, während bei Versuch 7 mit einem geringeren Gehalt an Pyritschwefel (Spalte 5) relativ mehr Wasserstoff zur Bildung von Schwefelwasserstoff zur Verfügung steht, die Entschwefelung also besser sein muß.

Eine Berechnung der Entschwefelung aus dem entwickelten Schwefelwasserstoff bei der Zuckerkohle würde ein falsches Bild geben, denn es ist bei diesem Versuch ein großer Teil des Schwefels elementar fortgegangen. Aus dem ganz unbedeutenden Wasserstoffgehalt dieser Kohle kann sich nur eine verschwindend kleine Menge Schwefelwasserstoff bilden. Dieser in elementarer Form entwichene Schwefel war in der vorgelegten Natronlauge in geringem Maße hydrolytisch gespalten worden (vgl. S. 38 ff.). Diese Hydrolyse ist in Spalte 7 berücksichtigt.

Ein Entweichen von freiem Schwefel wurde weiterhin nur bei der aktiven Kohle und bei der Holzkohle in Versuch 6 beobachtet. Die Menge freien Schwefels war hierbei jedoch verschwindend gering, so daß sie vernachlässigt werden konnte.

Der Pyrit ist unter den Versuchsbedingungen zweifellos wieder weitgehend zerfallen, wobei ein Teil des freien Schwefels als Schwefelwasserstoff (Spalte 10) entwichen ist. Der Rest ist von der Kohle zurückgehalten worden. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie weit durch die Einwirkung von Wasserdampf dieser adsorbierte Schwefel aus der Kohle entfernt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden die im Ofen verbliebenen Rückstände in gleicher Weise, wie S. 100 beschrieben, mit Wasserdampf behandelt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in den Spalten 11—14 der Tabelle 29 niedergelegt. Spalte 14 gibt die Gesamtentschwefelung an. In ihr ist also Spalte 10 mit enthalten.

Ein Vergleich mit Tabelle 27, Spalte 11 zeigt, daß bei dieser Versuchsdurchführung die Entschwefelung durchgängig geringer ist. Die Differenz zur Tabelle 27 ist bei der Holzkohle am kleinsten, etwa 3 %, dann folgt der Halbkoks aus Braunkohle mit rund 8 % und schließlich die aktive Kohle mit 20 %.

Die Entfernung des adsorbierten Schwefels mittels Wasserdampf ist also um so schwieriger, je größer die Adsorptionskräfte der einzelnen Kohlen sind. Wird sofort im Wasserdampfstrom erhitzt, so daß der freie Schwefel weitgehend verschwindet, so ist die Adsorption gering, da der Partialdruck des Schwefels sehr viel kleiner ist.

Der Versuch mit Zuckerkohle läßt sich hier nicht einordnen, da schon im Stickstoffstrom ein Teil des Schwefels elementar fortgegangen ist. Immerhin ist es interessant, daß die Zuckerkohle noch bei 600° die reichliche Hälfte des aus dem Pyritzerfall stammenden Schwefels zurückbehalten kann (Spalte 14). Bei diesem Versuch 8 mit Wasserdampf wurde eigenartigerweise nur wenig SO_2 (0,5 mmol) gefunden (vgl. Tab. 27, Spalte 7). Das durch die Hydrolyse des Schwefels gebildete SO_2 ist, da weder Kohlenoxyd noch Wasserstoff zur Reduktion in genügender Menge vorhanden waren, unter diesen Versuchsbedingungen wahrscheinlich durch die Zuckerkohle direkt reduziert worden.

Der nach dem Behandeln mit Wasserdampf im Ofen verbliebene Rückstand enthält neben Kohle und kleinen Mengen unveränderten Pyrits Fe_3O_4 und FeS. Diese beiden letzteren Bestandteile wurden durch Kochen mit 20 prozent. Salzsäure im Stickstoffstrom gelöst. Der dabei freigewordene Schwefelwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Die Resultate finden sich in Spalte 15.

Nun oxydiert das dreiwertige Eisen in der Lösung einen Teil des Schwefelwasserstoffs, es wird also weniger H_2S-Schwefel gefunden. Errechnet man aus diesem H_2S-Schwefel den Grad der hydrolytischen Spaltung des Schwefeleisens, dann wird eine stärkere Hydrolyse vorgetäuscht. In Tabelle 22 beträgt die Hydrolyse des Schwefeleisens unter günstigsten Bedingungen 20%, die Rechenergebnisse in Spalte 16 sind — wie zu erwarten war — bedeutend höher ausgefallen.

Beim Lösen des Fe_3O_4 und des FeS sah die Lösung anfangs (in der Kälte) gelbgrün aus (Ferri-Eisen) und entfärbte sich dann rasch vollkommen. Mit der Lösung wurden nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs qualitativ folgende Reaktionen ausgeführt.

Reagens	Befund
1. Ferrocyankalium	hellblaue Fällung
2. Rhodankalium	schwache Rosafärbung
3. Ammoniak und Ammonchlorid	keine Fällung

Dreiwertiges Eisen ist also nicht nachzuweisen. Der Schwefelwasserstoff hat dieses quantitativ zu Ferroeisen reduziert.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Ferri-Ion geht nur bis zum freien Schwefel. Solcher konnte aber nie festgestellt werden. Sobald sich die Kohle abgesetzt hatte, war die überstehende Lösung vollkommen klar. Vermutlich hatte die Kohle auch diesen Schwefel adsorbiert.

D. Zusammenfassender Überblick über die Verhältnisse, die beim Zusammenwirken von Kohle und Pyrit bei Gegenwart von Wasserdampf auftreten

Bei der trockenen Destillation der Kohle beginnt der in ihr enthaltene Pyrit ab 500° in umkehrbarem Vorgang sein zweites Schwefelatom abzuspalten.

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S \qquad (1)$$

Der freigewordene Schwefel polymerisiert sich zu S_2-Molekeln:

$$2\,S \rightleftharpoons S_2 \qquad (2)$$

und diese stehen mit noch höheren Polymeren des Schwefels im Gleichgewicht:

$$12\,S_2 \rightleftharpoons 4\,S_6 \rightleftharpoons 3\,S_8 \qquad (3)$$

Die Kohle kann alsdann in ebenfalls umkehrbarer Reaktion Schwefel adsorbieren:

$$S_x + \text{Kohle} \rightleftharpoons \text{an Kohle adsorbierter S} \qquad (4)$$

Aus der Kohle entsteht bei diesen Temperaturen neben CO_2, CO und H_2 auch Wasserdampf, der sich sowohl mit dem nach (1) entwickelten Schwefel in das Gleichgewicht:

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \qquad (5)$$

als auch in das Wasserglasgleichgewicht:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (6)$$

setzen kann, das bei Gegenwart von Kohle durch das Generatorgasgleichgewicht reguliert wird:

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \qquad (7)$$

Das im Gleichgewicht (5) vorhandene SO_2 kann weiterhin mit dem nach (6) und (7) gebildeten H_2 und CO ins Gleichgewicht treten:

$$2\,SO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \quad (8)$$

$$2\,SO_2 + 4\,CO \rightleftharpoons S_2 + 4\,CO_2 \quad (9)$$

und schließlich müssen die Partialdrucke des H_2 und des S_2 dem Dissoziationsgleichgewicht des H_2S

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S \quad (10)$$

genügen, d. h. wenn man die Gleichungen (5) und (8) kombiniert, muß sich daraus die Gleichung (10) ergeben:

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \quad (5)$$

$$2\,SO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \quad (8)$$

$$2\,S_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons 4\,H_2S$$

also

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S \quad (10)$$

Für die Beurteilung dieser Verhältnisse ist es vor allem wichtig, die Konstanten — bzw. die Lage — der einzelnen Gleichgewichte für die für den Vorgang (1) wichtigen Temperaturen zwischen 500° und 600° zu kennen. Die Gleichgewichte (1) bis (4) sollen hierbei zunächst unberücksichtigt bleiben.

Für Gleichung (5) besagen die Konstanten aus der Tabelle 12 (S. 65), daß (bei Anwendung äquimolarer Mengen) die Hydrolyse des Schwefels bei 30% der hydrolytischen Spaltung den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Die Konstanten des Wassergasprozesses Gleichung (7)

$$K = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} \quad (11)$$

sind erst neuerdings von Neumann und Köhler[1]) für niedere Temperaturen neu bestimmt worden. Die Autoren geben die Konstanten für 500° zu 0,25 und für 600° zu 0,40 an. Das Verhältnis $CO : CO_2$ läßt sich aus Gleichung (11) berechnen, wiederum äquimolare Mengen CO und H_2O vorausgesetzt, da nach Gleichung (6) die Partialdrucke von CO und H_2O als auch die von CO_2 und H_2 einander gleich sein müssen. Es wird dann Gleichung (11)

$$K = \frac{(CO)^2}{(CO_2)^2} \quad \text{bzw.} \quad K' = \frac{CO}{CO_2} \quad (12)$$

[1]) Z. f. Elektrochem. **34**, 217 (1928).

In Zahlenwerten ausgedrückt:

$$500^0 \frac{CO}{CO_2} = 0{,}5 \qquad 600^0 \frac{CO}{CO_2} = 0{,}6 \tag{13}$$

Für die Gleichgewichte (8) und (9) liegen für 500—600° keine direkten Messungen vor. Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) haben für das Gleichgewicht

$$2\,SO_2 + 6\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S + 4\,H_2O \tag{14}$$

die Konstanten für Temperaturen oberhalb 900° bestimmt (vgl. S. 65).

N. Juschkewitsch und N. Karshawin[1]) bestimmten für das Gleichgewicht (9) die Konstante

$$K = \frac{(CO_2)^4 \cdot S_2}{(CO)^4 (SO_2)^2}$$

für 800—1000° zu:

800°	$\log K = 13{,}65$
900°	11,45
1000°	2,49

Das Original ihrer Veröffentlichung war nicht zugänglich, ihre Angaben sind einem Referat im Zentralblatt[2]) entnommen.

Für die Beurteilung der Gleichgewichtslage der Gleichungen (8) und (9) wurde das K aus der Näherungsformel nach Nernst berechnet (vgl. Tabelle 30).

Tabelle 30

1	2	3	4	5	
Nr.	Gleichung	Wärmetönung in Kal	K	$\log K$ für Temp. in ° C	
				500°	600°
1	$2SO_2 + 4CO = 4CO_2 + S_2$ (gasf.)	+104,8	$\frac{(CO_2)^4 \cdot S_2}{(SO_2)^2 \cdot (CO)^4}$	+20,15	+16,65
2	$2SO_2 + 4H_2 = 4H_2O + S_2$ (gasf.)	+ 63,8	$\frac{(H_2O)^4 \cdot S_2}{(SO_2)^2 \cdot (H_2)^4}$	+17,85	+15,65
3	$2SO_2 + 6H_2 = 4H_2O + 2H_2S$	+102,6	$\frac{(H_2O)^4 \cdot (H_2S)^2}{(SO_2)^2 \cdot (H_2)^6}$	+24,00	+20,50

[1]) Z. f. Chem. Ind. (Rußland) 2, 474.

[2]) Chem. Zentralbl. 1926, II, 365 u. 2675.

Aus diesen Konstanten ersieht man, daß beide Gleichgewichte bei 500° und 600° praktisch vollkommen auf seiten des freien Schwefels bzw. H_2S liegen, der Partialdruck des SO_2 also gleich Null gesetzt werden kann.

Wenn Schwefel, Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenoxyd nebeneinander in der Gasphase vorhanden sind und sich miteinander ins Gleichgewicht setzen, so kann also im Gleichgewichtszustande kein SO_2 auftreten, sondern nur H_2S, so daß letzten Endes das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs

$$2\,H_2S \rightleftharpoons 2\,H_2 + S$$

für den Gleichgewichtszustand aller Komponenten maßgebend ist. Dieses Gleichgewicht liegt auch bei 750° noch weitgehendst auf seiten des Schwefelwasserstoffs.

Man könnte also annehmen, daß die Hydrolyse des Schwefels bei der Entschwefelung von Koks überhaupt keine Rolle spielt. Der Wasserdampf würde also nur die Wirkung ausüben, daß er die Gase verdünnt, die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs also begünstigt.

Alle diese Betrachtungen gelten nun für den Fall, daß die Gleichgewichte alle erreicht sind, daß bei praktischen Versuchen die Einstellungsgeschwindigkeit groß genug ist.

Diese Voraussetzung trifft aber nun keinesfalls bei allen diesen Gleichgewichten zu. Ihre Einstellungsgeschwindigkeiten sind verschieden groß, und es wird von allen möglichen Vorgängen vor allem derjenige stattfinden, bei dem der Endzustand in kürzester Zeit erreicht ist.

Über die Geschwindigkeit des Vorganges (1) läßt sich nichts Eindeutiges aussagen, da hier die Diffusion durch die von Foerster und Geissler angenommene Eisenoxydschutzschicht eine wesentliche Rolle spielt.

Der Vorgang (2) wird vermutlich mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen.

Für die Gleichgewichte (3) konnte gezeigt werden, daß ihre Einstellungsgeschwindigkeit meßbar sein muß, denn diese Gleichgewichte ließen sich bei 600° noch einfrieren.

Für das Gleichgewicht (4) gilt das für (1) Gesagte, die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Kohle überlagert die Einstellungsgeschwindigkeit.

Das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels stellt sich mit meßbarer Geschwindigkeit ein, bei 650° noch kann man es einfrieren lassen.

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Wassergasgleichgewichts ist gering. Immerhin bildet sich stets so viel Wasserstoff und Kohlenoxyd, daß sämtlicher Schwefel quantitativ in Schwefelwasserstoff übergeführt werden könnte.

Die Geschwindigkeit der Reduktion von SO_2 mit Wasserstoff — Gleichung (8) — ist unbekannt.

Das Gleichgewicht (9) soll sich nach Juschkewitsch (a. a. O.) noch bei 900° langsam einstellen.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff hat Bodenstein (vgl. S. 7 dieser Arbeit) studiert. Er erhitzte im geschlossenen Rohre Schwefel und Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 350° und stellte fest, daß sich Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und gasförmigem Schwefel bei diesen Temperaturen nur langsam bildet. Seine Messungen beziehen sich also, wie er selbst eingehend erörtert, auf die Gleichgewichte:

$$3\,S_8 \rightleftharpoons 4\,S_6$$
$$S_6 \rightleftharpoons 3\,S_2$$
$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

Über die einzelne Reaktion zwischen S_2-Molekeln und Wasserstoff sagt er nichts aus. Aber gerade diese Reaktion ist für die Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse die wichtigste. Denn nach Gleichung (1)

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$$

sind zunächst Schwefelatome bzw. S_2-Moleküle zu erwarten, die sich je nach der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen entweder polymerisieren oder in das Gleichgewicht (10) setzen können, das ganz auf seiten des Schwefelwasserstoffs liegt:

$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

Ist die Einstellungsgeschwindigkeit dieses Gleichgewichts groß, so wird fast aller Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt, ist sie aber gering, dann können sich auch — wenigstens teilweise — die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels einstellen.

Man sieht also, daß über die Geschwindigkeiten der wichtigsten Vorgänge nur wenig bekannt ist.

Für die Beurteilung der Verhältnisse darf fernerhin nicht vergessen werden, daß die Kohle, ihre Asche usw. die Geschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge mannigfach beeinflussen können.

Die Ergebnisse der Versuche von Foerster und Geissler, Wibaut, Powell und auch die der vorliegenden Arbeit stimmen darin überein, daß beim Destillieren von pyrithaltiger Kohle im Wasserdampfstrom der Pyritschwefel zumeist als Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefeldioxyd dabei nicht auftritt.

Die Versuche S. 103 ff., bei denen ein Gemisch von Pyrit und Kohle sowohl mit als auch ohne Wasserdampf auf 500 bis 600° erhitzt wurde, zeigen, daß bei Anwesenheit von Wasserdampf die Kohle weitgehender entschwefelt wird als ohne Wasserdampf, trotzdem bei beiden Versuchsanordnungen genügend Wasserstoff vorhanden war, um den gesamten Pyritschwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen.

Diese Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Vorganges

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

nicht unendlich groß ist, denn sonst wäre ein Verbleiben des Schwefels in der Kohle (adsorbierter Schwefel) bei den Versuchen ohne Wasserdampf nicht denkbar.

Die mit Wasserdampf erzielte, bedeutend bessere Entschwefelung der Kohle kann dann aber nur über die Hydrolyse des Schwefels hinweg zum Schwefelwasserstoff führen [vgl. Gleichung (5)]. Wenn dieses Gleichgewicht auch nicht vollkommen auf seiten des SO_2 und H_2S liegt, so wird es doch durch den überschüssigen Wasserdampf weitgehend nach dieser Seite hin verschoben.

Die Reduktion des gebildeten SO_2 durch Wasserstoff muß dann mit sehr großer Geschwindigkeit erfolgen. Die Nachbildung des SO_2 aus dem Hydrolysengleichgewicht des Schwefels geht bei Gegenwart von Kohle als Katalysator sehr rasch vor sich, so daß über den Umweg der Hydrolyse

$$\begin{array}{rl} 3\,S_2 + 4\,H_2O & \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \\ 2\,SO_2 + 4\,H_2 & \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \\ \hline 4\,H_2 + 2\,S_2 & \rightleftharpoons 4\,H_2S \end{array}$$

das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs sehr schnell eingestellt wird. Da dieses ganz auf der rechten Seite liegt, wird der Schwefel aus dem Adsorptionsgleichgewicht der Kohle herausgenommen, bzw. der infolge des Pyritzerfalls auftretende Schwefelpartialdruck durch den Wasserdampf von vornherein sehr klein gehalten, so daß die Adsorption des Schwefels keine großen Beträge annehmen kann.

Zusammenfassung

1. Für das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2$$

wurden für das Temperaturgebiet zwischen 450° und 650° die Konstanten

$$K = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

durch Einfrierenlassen ermittelt.

2. Die erhaltenen K-Werte wurden mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher verglichen, und es zeigte sich, daß die Konstanten sich gut an die Messungen Randalls und v. Bichowskys (für Temperaturen über 900°) anschließen. Eine genügende Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Lewis und Randall bei 450° besteht nicht. Es wurde dargelegt, daß die Differenz sich daraus erklärt, daß Lewis und Randall nicht berücksichtigt haben, daß die im Schwefeldampf vorhandenen Gleichgewichte vom Gesamtdruck abhängig sind.

3. Mit Hilfe der Näherungsformel nach Nernst wurde gezeigt, daß die aus bekannten Daten sich errechnende Wärmetönung

$$3\,S_{2(gasf.)} + 4\,H_2O_{(gasf.)} = 4\,H_2S + 2\,SO_2 + 12{,}70\ Kal$$

nicht richtig sein kann.

4. Aus den Messungen des Gleichgewichts zwischen 450° und 650° ergibt sich für diese Wärmetönung mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel der auf 0° bezügliche Wert von 32,00 Kal, nach der Reaktionsisochore der 450—650° gültige Wert von 28,00 Kal.

5. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts ist bei 300° noch klein. Bei 450° kann es mit Hilfe eines Kon-

taktes erreicht werden. Bei 600° ist die Geschwindigkeit so groß, daß man einen Kontakt nicht benötigt.

6. Als Kontaktkörper wurde Quarzpulver und amorphe Kohle für geeignet gefunden.

7. Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf pyrithaltige Kohle spielt das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels eine wichtige Rolle.

8. Das dabei auftretende Schwefeldioxyd kann aber je nach Art der Kohle ganz oder teilweise durch Reduktion zum Verschwinden gebracht werden.

9. Dadurch wurden die Versuchsergebnisse anderer Forscher dahingehend bestätigt, daß beim Verschwelen der Kohle der Pyritschwefel nur als Schwefelwasserstoff entweicht.

10. Die Kohle wird bedeutend besser entschwefelt, wenn die Verkokung nicht durch trockene Destillation, sondern mit Wasserdampf durchgeführt wird, da im ersteren Falle erhebliche Teile des Pyritschwefels durch Adsorption von der Kohle festgehalten werden.

11. Es wurde dargelegt, wie diese verstärkte Bildung des Schwefelwasserstoffs in Gegenwart von Wasserstoff wahrscheinlich über die Hydrolyse des Schwefels hinweg vor sich geht, da deren Gleichgewicht sich schneller als das für die Entstehung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls in Betracht zu ziehende Gleichgewicht zwischen Schwefeldampf und Wasserstoff, also das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs, einstellt.

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. F. Foerster, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich auch an dieser Stelle herzlich für seine freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung und sein stetes reges Interesse, mit dem er meinen Versuchen gefolgt ist.

Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität Upsala
(Prof. Dr. L. Ramberg)

Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure[1])

Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen

Von **Bertil Englund**

(Eingegangen am 25. Februar 1929)

1. Präparatives

Während die Veresterung der Arsensäure und der arsenigen Säure mit einwertigen Alkoholen nur sehr träge verläuft, und die Ester unbeständig sind, reagieren einige mehrwertige Alkohole leicht mit am Arsen gebundenen Hydroxylgruppen und Sauerstoffatomen. So sind schon seit langem Glycerinester der Arsensäure (1) und der arsenigen Säure (2) dargestellt. Ihre Konstitution kann indessen nicht als festgestellt angesehen werden. Wie der Verfasser (3) gezeigt hat, bilden sich Arsensäureester des Äthylenglykols und Pinakons ganz leicht. Die Arsonessigsäure, die bisher einfachste Arson - carbon - säure, $HOCOCH_2AsO(OH)_2$, zeigt in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit der Arsensäure. Sie enthält fünfwertigen Arsen und ist eine starke Säure ($k_1 = 10^{-3}$, $k_2 = 10^{-4}$, $k = 10^{-10}$). Ihre As-Ester von einwertigen Alkoholen scheinen sehr unbeständig zu sein. Ihre Diglykol- und Dipinakonester sind dagegen leicht zugänglich. (3) Die Konstitution dürfte aus ihrer Zusammensetzung und Bildung erhellen, sowie aus dem Zerfall der Glykolverbindung, wobei ein Ester der Methylarsonsäure

[1]) Literaturhinweise am Schlusse des Aufsatzes.

entsteht. Das Arsonradikal $—AsO(OH)_2$ ist von zwei Molekülen des zweiwertigen Alkohols unter Bildung des Ringsystems

verestert worden.

Wichtige Beiträge zur Frage von dem Verhalten phenolischer Hydroxylgruppen zu Arsen wurden von Weinland und Heinzler (4), sowie Rosenheim (5) geliefert. Die genannten Forscher haben gezeigt, daß Brenzcatechin Verbindungen mit Arsensäure, Kakodylsäure und arseniger Säure gibt. Der Verfasser hat analoge Brenzcatechinverbindungen von Arsonessigsäure (6), ihrem C-Methylester (6), Methylarsonsäure, Benzylarsonsäure und Arsanilsäure dargestellt. Sie entstehen in warmer Eisessiglösung aus den Komponenten und werden von wasserhaltigen Medien zersetzt.

$CH_3As(C_6H_4O_2)_2$ (306), gelbe Krystalle.
0,1481 g verbrauchten 19,40 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 24,54. Ber. 24,50 %.

$C_6H_5CH_2As(C_6H_4O_2)_2$ (382), gelbe Krystalle.
0,1028 g verbrauchten 10,81 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 19,71. Ber. 19,62 %.

$C_6H_4NH_2.As(C_6H_4O_2)_2$ (383), sandfarbige Krystalle.
0,1504 g verbrauchten 15,47 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 19,61. Ber. 19,56 %.

In allen diesen Verbindungen muß man das Vorhandensein eines Systems aus zwei fünfgliedrigen Ringen mit As als Zentralatom annehmen. Die von mir erhaltenen Verbindungen von d-Weinsäure mit Arsonessigsäure (3), ihrem C-Methylester und Resorcinarsonsäure sind aber von anderem Typus, indem sie 1 Mol Dioxyverbindung pro Mol Arsonsäure enthalten.

$CH_3OCO.CH_2AsO.C_4H_4O_6$ (312), weißer kryst. Niederschlag aus warmem Eisessig.
0,1276 g verbrauchten 16,23 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 23,84. Ber. 24,02 %.

$C_6H_3(OH)_2AsO.C_4H_4O_6$ (348), farblose Krystalle von rhomb. Habitus aus Eisessig.
0,1504 g verbrauchten 16,94 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 21,12. Ber. 21,50 %.

Für die von Henderson(7) beschriebenen Verbindungen von aliphatischen Oxysäuren und Arsensäure sind nur alternative Konstitutionsformeln aufgestellt.

Zum weiteren Studium der Polyoxyverbindungen hat sich Arsonessigsäure sehr geeignet erwiesen. Es war jedoch nicht möglich, auf dem präparativen Wege vollständige Ausweise über die Reaktionsverhältnisse zu erhalten, da die zu erwartenden Verbindungen in vielen Fällen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Eine geeignete Methode zur Messung des Reaktionsvermögens wurde ausgearbeitet und wird hier beschrieben.

2. Der Einfluß von Polyoxyverbindungen auf die Löslichkeit der Arsonessigsäure. Eine Meßmethode

Arsonessigsäure ist in Eisessig nur spärlich löslich (0,0305 Mol pro Liter 99% Säure bei 25°). Durch Zusatz von mehrwertigen Alkoholen und Phenolen wird die Löslichkeit gesteigert, in gewissen Fällen sogar sehr beträchtlich. Eine Untersuchung der Einwirkung von verschiedenen organischen Substanzen wurde folgendermaßen ausgeführt. In mit reiner krystallisierter Arsonessigsäure beschickte Glasröhrchen wurde die zu prüfende Verbindung eingewogen und Eisessig (vgl. weiter unten) aus einer vor Feuchtigkeit geschützten Flasche mittels einer Bürette nachgefüllt. Die Rohre wurden dann zugeschmolzen und in einem Thermostaten bei 25° rotiert. Nach ungefähr 20 Stdn. hat sich das Lösungsgleichgewicht eingestellt, die Rohre werden dann aufgesprengt und 2 ccm der Lösung mit einer mit Filteranordnung versehenen Pipette herausgenommen. Die Arsenmenge in dieser Probe wird bestimmt, wodurch sich die Löslichkeitszunahme ergibt.

Wenn g Gramme einer Substanz mit dem Mol.-Gew. M eingewogen und in V ccm gelöst sind, ist ihre Konzentration $\frac{1000\,g}{M\,V}$ Mol/Liter (das spez. Gewicht der Lösung gleich eins gesetzt). Wenn weiter beim Titrieren der Probe (2 ccm) v ccm 0,05/n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht werden, während das entsprechende Volumen für $g = 0$ (d. h. ohne Zusatz) v_0 ccm ist, ist die Löslichkeitszunahme $\frac{v - v_0}{80}$ g-At. As/Liter.

Der Quotient

$$L = \frac{v - v_0}{80} : \frac{1000\,g}{M\,V}$$

gilt als ein Maß der Einwirkung des betreffenden Körpers. Für die nach den präparativen Ergebnissen zu erwartenden zwei Reaktionstypen bei der Arsonessigsäure berechnet man (ohne Rücksicht auf eventuelle Aussalzeffekte, Aktivitätsänderungen u. dgl.) die Maximalwerte des Ausdruckes L:

Typus I:

1 Mol Dioxyverbindung pro Atom As

(z. B. Weinsäure) $L(max) = 1$.

Typus II:

2 Mol Dioxyverbindung pro Atom As

(z. B. Brenzcatechin) $L(max) = 0{,}5$.

Tabelle I enthält die Resultate für einige Verbindungen. Der Wert von L ist wie ersichtlich für eine gegebene Substanz über einem großen Konzentrationsgebiet konstant. Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Löslichkeit veranschaulicht, ist eine beinahe gerade Linie. L, der Proportionalitätsfaktor, ist also ein relatives Maß der Einwirkung. So z. B. sieht man, daß 1 Mol Glycerin 0,475 Mol Säure in Lösung bringt, während 1 Mol Äthylenglykol 0,2 Mol und 1 Mol Trimethylenglykol nur 0,05 Mol löst.

Tabelle I

$v_0 = 2{,}44$

	g	V	v	L
Äthylenglykol . .	0,0713	7	5,04	0,198
	0,1175	5	9,55	0,228
	0,1729	6	11,12	0,238
	0,1646	5	12,14	0,228
	0,2376	5	16,54	0,230
	0,3238	5	20,52	0,214
Glycerin	0,0530	5	6,78	0,472
	0,0740	5	8,57	0,477
	0,1658	6	13,10	0,444
	0,2328	5	19,41	0,420
	0,3034	5	24,73	0,422
	0,4985	5	37,20	0,401

Tabelle I (Fortsetzung)

	g	V	v	L
Trimethylenglykol	0,0640	5	3,26	0,061
	0,1104	5	3,79	0,058
	0,2487	5	5,34	0,055
	0,2819	5	5,69	0,055
	0,3555	5	6,52	0,057
Pentaerythrit . .	0,0591	7	2,88	0,089
	0,0681	7	2,94	0,087
	0,0894	7	3,05	0,081
	0,0818	5	3,32	0,092
d-Weinsäure . .	0,0645	6	5,04	0,455
	0,1128	6	6,86	0,442
	0,1663	6	8,92	0,438
	0,2863	6	12,42	0,397

Der angewandte Eisessig wurde durch wiederholtes Ausfrieren und darauffolgenden Zusatz von Wasser dargestellt. Ein Wassergehalt von 0,8—1,0% hat sich als geeignet erwiesen. Binnen diesen Grenzen wird der Wert von L nur wenig von dem Wassergehalt beeinflußt, wie einige Versuche zeigten. Bei der Berechnung von L ist $v_0 = 2{,}44$ ccm gesetzt. Vgl. Tabelle III.

Mit dieser Methode wurde das Verhalten von ungefähr 50 organischen Körpern geprüft. Die Substanzen wurden nach den üblichen Methoden dargestellt und gereinigt. Die wichtigsten Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt. Kol. L_S enthält die abgerundeten Mittelwerte von L für das Konzentrationsgebiet 0,1—0,3 Mol/Liter für die Messungen mit Arsonessigsäure als Bodensubstanz. Mehrere, in einiger Hinsicht interessante Verbindungen wurden in derselben Weise auch mit As_2O_3 und Resorcinarsonsäure als Bodensubstanz geprüft. Die wie oben berechneten Faktoren L sind auch in der Tabelle II, Kol. L_T bzw. L_R aufgenommen. v_0 ist für As_2O_3 0,11 und für Resorcinarsonsäure 3,67 ccm.

Tabelle II

	L_S	L_T	L_R
Äthylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$	0,200	0,150	
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$	475	490	
Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$	800	900	

Tabelle II (Fortsetzung)

	L_S	L_T	L_R
Trimethylenglykol, $C_3H_6(OH)_2$	0,060	0,031	
Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$	090	960	
Pinakon, $C_2(CH_3)_4(OH)_2$	490	275	
Benzpinakon, $C_2(C_6H_5)_4(OH)_2$	050	050	
Hydrobenzoin, $C_2H_2(C_6H_5)_2(OH)_2$ racem.	480	770	0,460
„ „ meso-	360	390	280
Weinsäure, $(CHOH.COOH)_2$, d-	440	165	270
„ „ meso-	200	050	190
Cyclohexandiol, $C_6H_{10}(OH)_2$, 1,2-cis-	430	375	
„ „ 1,2-trans-	095	060	
Cyclopentandiol, $C_5H_8(OH)_2$, 1,2-cis-	390	420	
„ „ 1,2-trans-	040	014	
Hydrindendiol, $C_6H_4.C_3H_4(OH)_2$, 1,2-cis-	500	705	
„ „ 1,2-trans-	050	030	
Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, 1,2	170	460	135
Resorcin, „ 1,3	015	006	008
Hydrochinon, „ 1,4	002	002	015
Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, 1,2,3	235		
Oxyhydrochinon, „ 1,2,4	210	290	
Phloroglucin, „ 1,3,5	050	005	
Salicylsäure, $C_6H_4.OH.COOH$, 1,2	021	000	
Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, 1,2,4	053	160	
Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3COOH$, 1,2,3,5	087	170	
Bernsteinsäure, $(CH_2.COOH)_2$	000		
Maleinsäure, $HOCO.CH:CH.COOH$	000		
Glykolsäure, $CH_2OH.COOH$	043		
Diacetyl, $CH_3CO.COCH_3$	021		
Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$	020		
Phenol, C_6H_5OH	000		
Naphthol, $C_{10}H_7OH$	000		
Wasser, H_2O	015	000	

3. Übersicht der Resultate

Die Übereinstimmung zwischen den für die drei Arsenverbindungen gefundenen Effekten sind im allgemeinen sehr gut. Die Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Eine beträchtliche Löslichkeitszunahme der Arsenverbindungen wird meistens von solchen organischen Verbindungen hervorgerufen, die zwei OH-Gruppen in α- oder ortho-Stellung haben. Der Effekt wird vergrößert, wenn drei oder

vier OH-Gruppen eine solche, zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes günstige Stellung haben. Dieses ist besonders betreffs As_2O_3 ausgeprägt (Glykol, Glycerin und Erythrit; Brenzcatechin und Pyrogallol).

2. β-Glykole, sowie meta- und para-Dioxybenzole haben einen kleineren Effekt als die entsprechenden α- bzw. ortho-Derivate. Die Tendenz zur Bildung von 6- oder 7-gliedrigen Ringen scheint hiernach relativ gering zu sein (Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon).

3. Diejenigen Stereoisomeren, bei denen ein Unterschied in der räumlichen Lage der OH-Gruppen angenommen worden ist, haben verschiedene Effekte (racemische bzw. optisch aktive Formen und Mesoformen; cis- und trans-Formen von cyclischen Diolen).

4. Durch Substitution wird der Effekt meistens verändert (Glykol, Pinakon und Benzpinakon; Brenzcatechin und Protocatechusäure).

5. Der Einfluß von Carbonyl- und Carboxylgruppen auf die Löslichkeit ist klein (Bernsteinsäure; Benzil).

Die Löslichkeit der Arsonessigsäure wird außerdem von einigen Verbindungen mit nur einer oder meta- und paraständigen OH-Gruppen etwas vergrößert (Phloroglucin, Salicylsäure, Wasser). Da indessen diese die Löslichkeit von As_2O_3 nicht beeinflussen, dürfte der Effekt auf die Arsonessigsäure nicht als die Folge einer chemischen Reaktion der hier behandelten Art angesehen werden. Vielmehr spricht alle Erfahrung dafür, daß dieses nur eintritt, wenn die Möglichkeit zum Ringschluß vorliegt.

Die sehr geringe Löslichkeit des Trioxyds in Eisessig (nur 0,007 Mol/Liter) und die Unempfindlichkeit für Zusatz von Wasser macht das Trioxyd zu einer sehr geeigneten Vergleichssubstanz. Da indessen die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen nicht bekannt und noch dazu mehrere Typen möglich sind, sehe ich die Messungen mit As_2O_3 bisher nur als eine Kontrolle an.

Über die interessante Frage, inwieweit der chemische Charakter der Hydroxylgruppen (alkoholischer oder phenolischer) von Bedeutung bei der Reaktion mit Arsenverbindungen ist, kann das vorliegende Material nur wenig aussagen.

Wie die Tabelle II ergibt, sind die Werte L_S nicht unmittelbar mit L_T oder L_R vergleichbar. Für Glykol und Weinsäuren ist z. B. $L_S > L_T$, für Brenzcatechin und Hydrobenzoine $L_T > L_S$. (Die vorhergehenden Schlüsse werden natürlich nicht hiervon berührt.)

Zur Beurteilung jener Frage wäre eine größere Zahl von Arsenverbindungen mit 3- und 5-wertigem Arsen zu untersuchen.

4. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die in bezug auf die Bodensubstanz gesättigte Lösung enthält im Gleichgewicht miteinander freie Arsonessigsäure, Oxyverbindung, die gebildete Verbindung und Wasser. Mit Kenntnis des totalen Arsengehaltes der Lösung und die Eigenlöslichkeit der Säure unter den vorhandenen Bedingungen können die Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Die Berechnung soll hier für die zwei Reaktionstypen bei der Reaktion mit einem Diol $R(OH)_2$ durchgeführt werden. Man hat nach dem Massenwirkungsgesetz:

Typus I:

$$HOCOCH_2AsO(OH_2)_2 + R(OH)_2 \rightleftarrows HOCOCH_2AsO(RO_2) + 2H_2O$$

Konz.: s b x w'

Die Konstante $k' = \frac{x\,w'^2}{s\,b'}$.

Typus II:

$$HOCOCH_2AsO(OH)_2 + 2R(OH)_2 \rightleftarrows HOCOCH_2As(RO_2)_2 + 3H_2O$$

Konz.: s b x w

Die Konstante $k = \frac{x\,w^3}{s\,b^2}$.

Folgende Bezeichnungen werden weiter benutzt:

g die eingewogene Menge Diol in Gramm.
M das Mol.-Gewicht des Diols.
V das Volumen Eisessig in ccm.
p der Prozentgehalt Wasser im Eisessig.
ϱ_0 das spez. Gewicht des Eisessigs.
ϱ „ „ „ der Gleichgewichtslösung.
G das Gewicht der Gleichgewichtslösung in Gramm.

v das beim Titrieren der Probe (2 ccm) verbrauchte Volumen 0,05/n-$KBrO_3$-Lösung.

v_0' das Volumen $KBrO_3$, das der Eigenlöslichkeit der Säure entspricht (vgl. Tabelle III).

b_0 die anfängliche Konzentration des Diols in Mol/Liter.

w_0 „ „ „ des Wassers in Mol/Liter.

Dann wird

$$b_0 = \frac{1000\, g\, \varrho}{M\, G};$$

$$w_0 = \frac{p\, \varrho_0\, V \cdot \varrho}{1{,}8\, G};$$

$$G = \varrho_0 V + g + d;$$

wo

$$d = \frac{184\, v \cdot G}{80 \cdot 1000\, \varrho}.$$

Weiter erhält man

$$s = \frac{v_0'}{80};$$

$$x = \frac{v - v_0'}{80};$$

$$b' = b_0 - x; \quad \text{bzw.} \quad b = b_0 - 2x;$$

$$w' = w_0 + 2x; \quad \text{bzw.} \quad w = w_0 + 3x.$$

Bei der Analyse wird $s + x$ bestimmt. Die Bestimmung von p erfolgte kryoskopisch. Zur Ermittlung von ϱ wurden für jede Verbindung geeignete Lösungen dargestellt, deren ϱ bestimmt wurde, und durch Interpolation ϱ für die vorliegenden Lösungen berechnet. (Die Rechnung hat übrigens gezeigt, daß der Wert von ϱ nur sehr wenig den Wert von k oder k' beeinflußt.) Die Eigenlöslichkeit der Säure bei verschiedenem Wassergehalt wurde besonders ermittelt.

Tabelle III

w	p	v	s
0,55	0,94	2,44	0,0305
1,15	1,97	3,44	0,0430
1,59	2,70	4,12	0,0515
2,96	5,00	5,89	0,0737

Zur Beurteilung der Frage, in welchem Grade die Alkohole von dem Eisessig verestert werden, wurde ein kinetischer Versuch angestellt.

Eine Lösung von 70 g Eisessig (mit 0,872% Wasser) und 37,5 g über Mg destilliertes Glykol wurde bei 25° gehalten. Die Acidität der Lösung wurde durch Titrieren einer ausgenommenen Probe bestimmt und nahm nach der Formel einer bimolekularen Reaktion ab. Bei der Berechnung wurde dann angenommen, daß Glykolmonoacetat entsteht.

Tabelle IV

Zeit in Stden. t	ccm 0,4300-n. NaOH zu 1 ccm	Essigsäure in Mol/Liter $A - x$	Glykol in Mol/Liter $B - x$	K
0	27,26	11,720	6,079	257
50	26,46	11,376	5,735	261
100	25,67	11,038	5,397	255
150	25,01	10,752	5,111	252
250	23,81	10,240	4,599	251
350	22,74	9,780	4,139	254
450	21,91	9,420	3,779	247
				254

Spez. Gew. = 1,084.

$$K = \frac{10^6}{t} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = 254\,.$$

$$K' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}\,.$$

Diese Veresterung — sowie die der Carboxylgruppe der Arsonessigsäure — ist im Vergleich mit der des Arsonradikals (vgl. unten) sehr langsam. Für die in 24 Stunden hervorgebrachten kleinen Änderungen in den Konzentrationen des Glykols und des Wassers sind daher keine Verbesserungen angebracht.

Die numerische Berechnung der Funktionen k und k' ist, zunächst wegen der anzubringenden Korrektionen in den s-Werten nach Tab. III, ein wenig umständlich. Die Tabelle V zeigt den Gang der Berechnung. Die Tabelle VI enthält die Resultate. Für die vierwertigen Alkohole ist der Ausdruck

$$k'' = \frac{x\,w^3}{s\,b'}$$

berechnet unter Voraussetzung, daß alle vier OH-Gruppen in einem Molekül reagieren.

Tabelle V

Äthylenglykol, $M = 62{,}1$. $p = 0{,}872$.
Versuchszeit 24 Stunden

Nr.	g	V	d	G	ϱ	b_0	w_0
1	0,0713	7,00	0,08	7,50	1,07	0,1640	0,508
4	0,1646	5,00	0,14	5,55	1,08	0,5185	0,494
6	0,3238	5,00	0,23	5,80	1,09	0,9825	0,476

Nr.	v	v_0'	v'	x	b	w	k
1	5,04	2,55	2,49	0,0312	0,1016	0,602	20,6
4	12,14	2,90	9,24	0,1155	0,2875	0,841	23,0
6	20,52	3,48	17,04	0,2134	0,5559	1,116	21,9

Tabelle VI

	b_0	x	k
Äthylenglykol $p = 0{,}872$	0,164	0,0312	20,6
	0,373	0,0844	24,8
	0,457	0,103	24,0
	0,519	0,116	23,0
	0,730	0,166	24,9
	0,983	0,213	21,9
Brenzcatechin $p = 0{,}940$	0,085	0,0098	13,4
	0,136	0,020	15,5
	0,308	0,054	13,5
	0,520	0,096	12,8
	1,115	0,203	12,4
	1,360	0,245	12,6
	1,850	0,332	14,5

	b_0	x	k'
d-Weinsäure $p = 0{,}872$	0,071	0,032	9
	0,124	0,054	9
	0,181	0,079	10
	0,308	0,121	10
rac. Hydrobenzoin $p = 0{,}830$	0,071	0,038	11
	0,129	0,061	10
gew. Hydrobenzoin $p = 0{,}830$	0,079	0,028	5,0
	0,131	0,042	4,9

Tabelle VI (Fortsetzung)

	b_0	x	k'
Cyclohexan-1,2-trans-diol $p = 0{,}830$	0,109	0,010	0,84
	0,292	0,026	0,93
Cyclopentan-1,2-trans-diol $p = 0{,}830$	0,246	0,010	0,35
	0,344	0,016	0,39
Hydrinden-1,2-trans-diol $p = 0{,}830$	0,062	0,003	0,39
	0,163	0,008	0,42

	b_0	x	k''
Erythrit $p = 0{,}872$	0,060	0,052	49
	0,094	0,074	41
	0,137	0,101	40
	0,177	0,131	51
	0,190	0,133	43
Pentaerythrit $p = 0{,}830$	0,061	0,0055	0,4
	0,071	0,0063	0,4
	0,093	0,0075	0,4
	0,118	0,0095	0,4

Es besteht nun die Möglichkeit, daß die zwei Reaktionstypen I und II gleichzeitig — als simultane oder konsekutive Reaktionen — auftreten. Der Ausdruck der Konstante des zusammengesetzten Gleichgewichts kann wie gewöhnlich abgeleitet werden. Die experimentellen Daten sind aber nicht ausreichend für die numerische Behandlung. Das mathematische Studium der Funktionen ergibt: wenn beide Gleichgewichte in der Lösung ausgebildet sind, muß k' wachsen, k dagegen fallen, wenn b_0 wächst. In der Tabelle VII sind einige Reihen wiedergegeben, in denen beide Funktionen einen „Gang", und zwar im entgegengesetzten Sinne, zeigen. An einer graphischen Darstellung sieht man, daß k' in verdünnter, k in konzentrierter Lösung einen konstanten Wert annimmt. Die graphisch extrapolierten Werte sind in der Tabelle aufgenommen.

Tabelle VII

	b_0	x (I)	k'	x (II)	k
Pinakon $p = 0{,}830$	0		(10)		—
	0,088	0,043	10	0,042	30200
	0,100	0,049	10	0,048	22200
	0,255	0,122	14	0,119	6360
	0,347	0,162	15	0,157	3120
	0,467	0,217	18	0,212	3500
			—		(3200)
Trimethylenglykol $p = 0{,}830$	0		(0,52)		—
	0,167	0,010	0,52	0,010	2,1
	0,288	0,017	0,53	0,017	1,2
	0,632	0,036	0,58	0,036	0,68
	0,708	0,040	0,57	0,039	0,63
	0,889	0,051	0,61	0,049	0,55
			—		(0,55)
Cyclohexan-1,2-cis-diol $p = 0{,}830$	0		(7)		
	0,096	0,041	8	0,041	1250
	0,169	0,072	9	0,071	915
	0,380	0,156	11	0,153	535
	0,600	0,240	15	0,234	430
			—		(420)

Über die Frage von dem Verbindungstypus können jetzt einige Erwägungen gemacht werden. Bei den einfachsten Diolen, Äthylenglykol und Brenzcatechin, hat man keine Anzeichen für die Existenz des Typus I; die Funktion k ist über das ganze Gebiet konstant. Die präparativen Ergebnisse sind hiermit in Übereinstimmung. Die substituierten Glykole mit schweren oder großen endständigen Radikalen, also z. B. Hydrobenzoine und Weinsäuren, reagieren nach Typus I; für d-Weinsäure ist dies präparativ festgestellt. Bei Pinakon sind die Verhältnisse nicht so einfach. Die großen L_S-Werte machen es sehr wahrscheinlich, daß in den verdünnteren Lösungen ein Mol. Pinakon in Wechselwirkung mit einem Mol. Arsonessigsäure steht. Aus Lösungen der Komponenten in Alkohol oder Eisessig entstand aber bei der Krystallisation immer der Dipinakonester. Als den allgemeinen Fall hat man wohl das gleichzeitige Vorhandensein der zwei Reaktionstypen in der Lösung anzusehen.

5. Polarimetrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Verlauf der Reaktion zwischen Arsonessigsäure und d-Weinsäure in Eisessig konnte polarimetrisch verfolgt werden. Temperierte Lösungen der Säuren wurden gemischt, die Mischung schnell in ein Polarimeterrohr gegossen und das Rohr in einen Polarimeterthermostat bei 25° gebracht. Die Drehung ist anfänglich ganz gering, wächst schnell und erreicht in 3 oder 4 Stunden einen Höchstwert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säuren und der kleinen Drehung konnte nur ein kleines Konzentrationsgebiet untersucht werden. Die Tabelle VIII enthält die Beobachtungen und die Tabelle IX eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten. Es bezeichnen

a, b, w_0 die anfängliche Konzentration bzw. der Arsonessigsäure, der d-Weinsäure und des Wassers,

x die Konz. der gebildeten Verbindung beim Gleichgewicht,

α den abgelesenen Drehungswinkel.

Wenn B und C optische Konstanten sind, hat man

$$\alpha_0 = B \cdot b;$$
$$\alpha_\infty = B(b - x) + Cx;$$

woraus

$$x = \frac{\alpha_\infty - \alpha}{C - B}.$$

B wird besonders ermittelt; aus den gefundenen α_∞-Werten erhält man

$$C - B = 23{,}70.$$

Tabelle VIII

Zeit in Minuten	$\begin{cases} a = 0{,}05 \\ b = 0{,}05 \end{cases}$ α	$\begin{cases} a = 0{,}04 \\ b = 0{,}06 \end{cases}$ α	$\begin{cases} a = 0{,}04 \\ b = 0{,}08 \end{cases}$ α
0	0,160°	0,194°	0,256°
5	444	520	660
10	480	534	685
15	500	548	710
30	546	586	753
60	603	644	803
120	660	682	843
180	680	700	864
∞	700	717	882

$l = 2$ dm. Na-Licht

Man findet weiter

für d-Weinsäure in Eisessig $[M]_D = 16$

für d-Weinsäure–Arsonessigsäure $[M]_D = 134{,}5$.

Die Konstante der Reaktion

$$HOCOCH_2AsO(OH)_2 + (CHOH.COOH)_2 \rightleftarrows HOCOCH_2AsO(CHOCOOH)_2 + 2H_2O$$

ist

$$k' = \frac{x(w_0 + 2x)^2}{(a - x)(b - x)}.$$

Der Mittelwert stimmt mit dem oben gefundenen recht gut überein.

Tabelle IX

	$\alpha_\infty - \alpha_0$	x	w'	k'
$a = 0{,}05$ $b = 0{,}05$	0,540°	0,0228	0,511	8,1
$a = 0{,}04$ $b = 0{,}06$	0,523°	0,0221	0,509	8,5
$a = 0{,}04$ $b = 0{,}08$	0,626°	0,0264	0,518	9,8
			Mittel:	9

$p = 0{,}830$

In den ersten fünf Minuten findet mehr als die Hälfte der totalen Drehungsänderung statt. Vielleicht entsteht zuerst eine Molekülverbindung. Der mit Kenntnis von k' abgeleitete Ausdruck des Geschwindigkeitskonstanten der umkehrbaren Reaktion fällt sehr stark mit der Zeit.

Von Bedeutung für die Löslichkeitsbestimmungen ist, daß das Gleichgewicht in der Lösung schon nach 4 Stunden erreicht ist.

6. Zur Frage der Konfigurationsbestimmung bei Polyoxyverbindungen

A. Die Methoden

Da ein deutlicher Unterschied zwischen den Effekten von Stereoisomeren konstatiert ist (Tabelle II) scheint es möglich, mit der oben beschriebenen Methode Beiträge zur Frage von

dem räumlichen Bau der Moleküle zu liefern. Unter den Methoden, die einen direkten Vergleich der beiden Formen gegen ein Reagens erlauben, sind bisher nur die von Böeseken und seiner Schüler angewandten „Borsäure"- und „Acetonmethoden" von allgemeiner Bedeutung. Die Reaktion der Polyoxyverbindungen mit Borsäure ist seit 1911 der Gegenstand umfassender Studien gewesen.(8) Man bestimmt das elektrische Leitvermögen wäßriger Lösungen von Borsäure und wechselnden Mengen des zu prüfenden Körpers. Eine Zunahme des Leitvermögens wird dem Entstehen von stärkeren komplexen Säuren(9) zugeschrieben und gilt als Maß der Einwirkung. Aus den Resultaten hat Böeseken(10) weitgehende Schlüsse über die Konstitution und Konfiguration der Moleküle gezogen. Borsäure verhält sich in vielen Beziehungen wie die hier untersuchten Arsenverbindungen gegen organische Körper. Einige wesentliche Unterschiede sind indessen zu bemerken: 1. Zweiwertige Alkohole haben sehr kleinen, bisweilen negativen Effekt 2. Der Einfluß von Substitution geht oft in entgegengesetzter Richtung. 3. Außer Hydroxylgruppen treten Carbonyl- und Carboxylgruppen in Reaktion mit Borsäure. Es möge auch bemerkt werden, daß die Zunahme des molekularen Leitvermögens in vielen Fällen mit der Konzentration stark variiert (und also kein gutes Maß der Einwirkung ist). Über die Konstitution und Stärke der komplexen Borsäuren ist nicht vieles bekannt. Dazu kommt, daß viele von den zu erwartenden Verbindungen wohl in Wasserlösung nicht existenzfähig sind. In einer interessanten Studie über die Konfiguration der Glykole weist auch Hermans(11) darauf hin, daß Schlüsse darüber nur bei konstitutiv sehr ähnlichen Körpern zulässig sind. In dieser Hinsicht zeitigt die Reaktion der Diole mit Aceton sichere Resultate, zunächst weil die Reaktionsprodukte isoliert und die Gleichgewichtskonstanten berechnet werden können. Die Acetonmethode ist aber nicht allgemein verwendbar und ihre Methodik etwas umständlich. — Was nun die „Arsenmethode" betrifft, ist es oben gezeigt, daß L ein gutes Maß der chemischen Einwirkung ist. Zur Ermittlung von L sind nur kleine Substanzmengen nötig (0,1—0,2 g können ausreichen). Wie das Studium der Tabelle II zeigte; ist der Wert von L für die räumliche Lage der OH-Gruppen charakteristisch.

Schlüsse über die Konfiguration zweier Körper sind natürlich nur möglich, wenn man annehmen kann, daß sie demselben Verbindungstypus gehören. Betreffs Stereoisomeren dürfte diese Voraussetzung erfüllt sein.

Eine genauere Kenntnis der Reaktionen kann durch Berechnen von k und k' gewonnen werden.

Durch geeignete Wahl von Bodensubstanz und Lösungsmittel kann die Arsenmethode verallgemeinert werden.

B. Diskussion der Ergebnisse.

Für die Cis- und Transformen der cyclischen Diole sowie für die stereoisomeren Hydrobenzoine und Weinsäuren haben die drei Methoden qualitativ übereinstimmende Resultate gegeben. In allen Fällen dürfte die Reaktion aus einem Ringschluß unter Austritt von Wasser bestehen. Ganz allgemein ist es so, daß diese Reaktion um so leichter stattfindet, je näher sich die zwei OH-Gruppen des organischen Körpers befinden. Es ist die Aufgabe der Konfigurationsbestimmung bei Stereoisomeren, jedem Körper eine der möglichen Raumformeln zu erteilen. Die Bestimmung gründet sich also auf eine Annahme über die Konstitution der Moleküle z. B. bei den cyclischen 1-2-Diole auf die Annahme, daß sich die zwei OH-Gruppen auf derselben Seite bzw. den entgegengesetzten Seiten des Ringes befinden. Die Verteilung der zwei Formeln wäre dann offenbar: der Körper mit dem größten Effekt hat Cis-Konfiguration usw. Indessen haben die Arbeiten von Sachse(12) und Mohr(13) dargelegt, daß in spannungsfreien Ringen nicht immer die Cis-Abstände kleiner als die Trans-Abstände sind. Eine Methode, die wie drei hier erwähnten, Auskunft über den relativen Abstand der OH-Gruppen gibt, ist also nicht ausreichend, sondern muß mit einer anderen Untersuchung der geometrischen Verhältnisse kombiniert werden. Als solche hat Böeseken die Spaltung in optische Antipoden benutzt.(14)

Mit dem Begriff der „einfachen Bindung" zwischen Kohlenstoffatomen verbindet man den Begriff der „freien Drehbarkeit" um die als gerade Linie gedachte Achse. Die gegenseitige Lage der zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffsysteme in einem Molekül wie z. B. Weinsäure ist aber deshalb

nicht unbestimmt. Die zwischen den am Kohlenstoff gebundenen Gruppen wirkenden Kräfte führen eine Gleichgewichtslage herbei, d. h. eine bevorzugte Konfiguration. Über die Art und Größe solcher intramolekularen Kräfte ist zurzeit sehr wenig bekannt.

Es ist eine oft gemachte Annahme, daß gleiche Gruppen einander abstoßen. Dies müßte sowohl für die an demselben wie für die an nahestehenden Kohlenstoffatomen gebundenen Gruppen gelten und könnte somit einen irregulären tetraedrischen Bau der einzelnen Kohlenstoffsysteme bewirken. Durch die Annahme, daß zwei Phenylgruppen einander abstoßen, hat Hermans(11) gezeigt, daß die Hydroxylgruppen im Molekül des racemischen Hydrobenzoins eine zur Reaktion günstigere Lage als im Molekül des Mesoforms haben. Der von mir gefundene sehr kleine Effekt von Benzpinakon ist in völlster Übereinstimmung mit diesen Prinzipen. Das Verhalten der Weinsäuren gegen Borsäure ist wegen des Vorhandensein von Carboxylgruppen nicht mit meinen Resultaten direkt vergleichbar; vgl. hierzu Coops(15) und Kolthoff.(16) Die Annahme, daß Carboxylgruppen einander abstoßen, gibt für die Arsenverbindungen eine eindeutige Erklärung. Dagegen ist eine solche Annahme für die Methylgruppen nicht imstande, den von mir gefundenen großen Effekt beim Pinakon zu erklären. Neuerdings hat Böeseken(17), um das Verhalten der 2, 3-Butandiole gegen Borsäure zu deuten, angenommen, daß Methylgruppen einander anziehen. Die recht plausible Annahme einer Abstoßung zwischen gleichen Gruppen scheint nicht stichhaltig zu sein. Eine Zusammenstellung der Resultate der drei

Tabelle X

	Borsäure $\Delta\mu$	Aceton K	Arsonessigsäure L_S
Äthylenglykol . . .	negativ	0,14	0,200
Glycerin	0,018	0,74	475
Pinakon	0,0012	—	490
Benzpinakon	—	—	050
Hydrobenzoin, racem.	0,072	8,56	480
„ , meso- .	negativ	0,44	360
Weinsäure, d- . . .	66,5	—	440
„ , meso- . .	63,7	—	200

Methoden für Glykol und einige seiner Substitutionsprodukte ist in der Tabelle X gemacht.

Um Schlüsse über die Art der intramolekularen Kräfte ziehen zu können, scheint es mir notwendig, zu wissen, ob der chemische Charakter der Hydroxyle nicht durch die Substitution beeinflußt wird. Der Unterschied im Verhalten des Pinakons und Benzpinakons kann andere Gründe als sterische Verschiedenheit in dem Molekülbau haben. Die Annahmen Böesekens über Abstoßung oder Anziehung zwischen gewissen Gruppen sind ein wenig willkürlich. Einige von mir später mitzuteilende Messungen an aromatischen Verbindungen können vielleicht einen Beitrag zur Frage von dem Einfluß der Substitution liefern. Untersuchungen über die Verallgemeinerung der Methode sind auch im Gange.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man durch das Studium des Einflusses, den die Polyoxyverbindungen auf die Löslichkeit von Arsenverbindungen ausüben, Auskünfte über die räumliche Lage der Hydroxylgruppen erhalten kann.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zwischen einigen Diolen und Arsonessigsäure werden berechnet.

Die Resultate der „Arsenmethode“ werden mit denen der „Borsäure“- und „Acetonmethoden“ von Böeseken verglichen, und die Möglichkeit, die feinere Konfiguration der Moleküle mit diesen Methoden zu studieren, diskutiert.

Literaturhinweise

1. Auger, Compt. rend. **134**, 238 (1902).
2. Pictet, Bl. [3] **33**, 1143 (1905).
3. Englund, dies Journ. [2] **120**, 179 (1928).
4. Weinland u. Heinzler, Ber. **52**, 1316 (1919); **53**, 1358 (1920).
5. Rosenheim, Ber. **58**, 2000 (1925).
6. Englund, Ber. **59**, 2669 (1926).
7. Henderson, Soc. **67**, 102 (1895); **75**, 542 (1899).
8. Böeseken, Rec. **30**, 392 (1912); Ber. **46**, 2612 (1913).
9. Hermans, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **142**, 83 (1925); Meulenhof, Rec. **44**, 150, 161 (1924); Diss. Delft 1924; Rosenheim u. Vermehren, Ber. **57**, 1337 (1924).

10. Böeseken, Rec. **40**, 553 (1922).
11. Hermans, Z. f. phys. Chem. **113**, 337 (1924); Diss. Delft 1924.
12. Sachse, Ber. **23**, 1363 (1890); Z. f. phys. Chem. **10**, 203 (1892).
13. Mohr, dies Journ. [2] **98**, 315 (1918).
14. Böeseken u. van Giffen, Rec. **39**, 183 (1920); Böeseken u. Derx, Rec. **40**, 519 (1921); Derx, Rec. **41**, 312 (1923); Derx, Diss. Delft 1922; van Loon, Diss. Delft 1919.
15. Coops, Diss. Delft 1924.
16. Kolthoff, Rec. **45**, 607 (1926).
17. Böeseken u. Cohen, Rec. **47**, 839 (1928).

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts am Ural

Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper

Von **J. Postowsky** und **B. Lugowkin**

(Eingegangen am 26. Februar 1929)

Bei dem technischen Krakprozeß in Anwesenheit von Katalysatoren, wie wasserfreiem Aluminium- oder Eisenchlorid, vermeidet man das Arbeiten mit phenolhaltigen Teeren[1]; saure Bestandteile werden zuerst abgetrennt. Im Falle starksaurer Teere (wie der Urteere der Uraler Braunkohlen mit 40% Phenolen) war die Frage aufgeworfen worden, welche Veränderung aromatische Hydroxylkörper bei Anwesenheit von $AlCl_3$ und anderer Katalysatoren unter den Bedingungen des Krakprozesses erleiden.

Phenol liefert auch nach 50 stündigem Erhitzen mit 10 prozent. $AlCl_3$ [2], bei der Siedetemperatur des Phenols, außer geringer Menge Phenyläther[3] nur Ausgangsmaterial zurück. Dagegen entsteht aus m-Kresol bei gleicher Behandlungsweise bis 5% einer Verbindung $C_{15}H_{14}O$, neben m-Kresyläther. Jene Substanz erwies sich als 3,6-Dimethyl-xanthen. Durch Chromsäure in Eisessig ließ sie sich in das entsprechende Xanthon überführen.

3,6-Dimethyl-xanthen ist wahrscheinlich folgendermaßen entstanden: $AlCl_3$ zerstört einen Teil des m-Kresols; dabei werden Methylgruppen abgespalten. Bei gleichzeitiger Dehydrierung

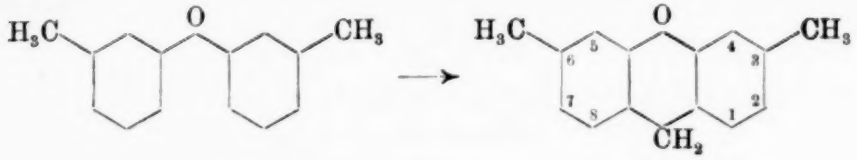
---

[1]) D.R.P. 394372. Vgl. Naphtali, Leichte Kohlenwasserstofföle S. 239 (1928).

[2]) Übliche Katalysatormenge im Krakprozeß.

[3]) Vgl. Merz u. Weith, Ber. 14, 191 (1881).

des m-Kresyläthers (in o-Stellung zum Sauerstoff) entsteht das Xanthen.

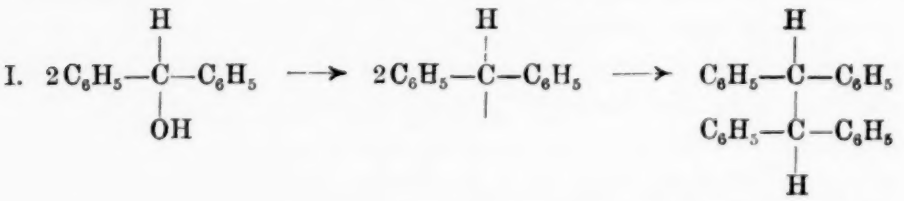


Obwohl hier die Entstehung zweier weiterer Isomere, nämlich des 1,8- und des 1,6-Dimethyl-xanthens, denkbar wären, ließ sich nur das 1,6-Isomere fassen.

Dimethyl-xanthene wurden zuerst von Gladstone[1]) bei der Destillation der Al-Kresylate erhalten und zwar in bedeutend besserer Ausbeute, als bei der eben beschriebenen Einwirkung von $AlCl_3$ auf m-Kresol. Somit ist auch bei substituierten Phenolen kein deutlicher Krakeffekt mit wasserfreiem $AlCl_3$ zu beobachten.

Die stürmisch verlaufende Zersetzung der Al-Kresylate lenkte die Aufmerksamkeit auf Al als Krakkatalysator hin.[2]) Sie veranlaßte uns, einige Reaktionen mit hydroxylhaltigen Körpern und metallischem Al (Al-Bronze) durchzuführen.

So lieferte Benzhydrol, mit Aluminiumpulver auf Siedetemperatur erhitzt, bis 30% Tetra-phenyl-äthan und in geringer Menge (5%) Diphenyl-methan; also im wesentlichen dieselben Produkte, die es beim wiederholten Destillieren liefert.[3]) Der Reaktionsmechanismus ist etwa in folgender Weise zu deuten:



Diphenyl-methan läßt sich ähnlich entstanden denken: durch Dehydroxylierung und darauffolgender Hydrierung des

---

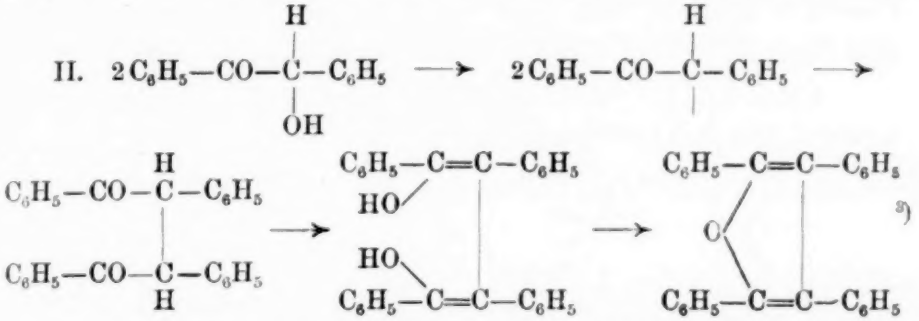
[1]) Gladstone u. Tribe, Soc. 1876, 1581; 1881, 1; 1882, 5; 1886, 25. Ferner vgl. Ruszig, Z. f. angew. Chem. **32**, 38 (1919) und Möhlau, Ber. **49**, 169 (1916).

[2]) Vgl. Seligmann, Chem. Zentralbl. **1919**, I, 536 u. F. Fischer, Abh. Kohle **4**, 373 (1919).

[3]) Nef, Ann. Chem. **298**, 235 (1897).

entstandenen Diphenylmethyls.[1]) Daß die Reaktion I nicht über Diphenyl-methan verläuft, ist wahrscheinlich, da Diphenylmethan durch Aluminiumpulver nur bis 3% zu Tetra-phenyl-äthan dehydriert wird.

Erhitzt man Benzoin auf Siedetemperatur mit Aluminiumpulver, so entsteht, außer den durch die thermische Zersetzung gebildeten Körpern[2]) in bis 15% Ausbeute, Tetra-phenyl-furan (Lepiden). Die Reaktion kann etwa folgendermaßen verlaufen:



Aluminiumpulver scheint nicht nur auf hydroxylhaltige Substanzen einzuwirken, sondern auch, wie es im Falle des Diphenylmethans ersichtlich war, in geringem Maße überhaupt dehydrierend. So wurden bei der Aufarbeitung der Produkte der Einwirkung von Al auf siedendes Benzylanilin bei der Wasserdampfdestillation Benzaldehyd und Anilin erfaßt, was darauf hinweist, daß Benzylanilin zu Benzalanilin dehydriert wurde:

$$C_6H_5{-}CH_2NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH{=}NC_6H.$$

Beschreibung der Versuche

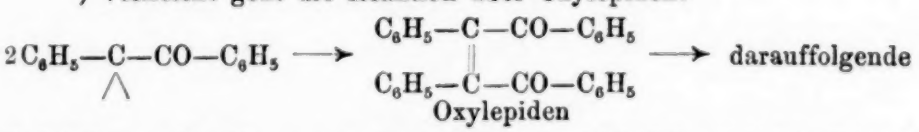
Versuche mit m-Kresol

250 g m-Kresol (Kahlbaum) wurden mit 10% $AlCl_3$ bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung zum Sieden erhitzt. Nach

[1]) Andere mögliche Deutung der Reaktion vgl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 421 (1928). Kurssanow.

[2]) Vgl. Zinin, Ber. **6**, 1207 (1873).

[3]) Vielleicht geht die Reaktion über Oxylepiden:



Oxylepiden

Reduktion zu Lepiden, etwa durch Benzoin. Vgl. Limprecht, Ber. **4**, 337 (1871); Nisbert, Soc. 1927, 2081.

dem Erkalten wurde die ganze Masse mit überschüssiger Natronlauge aufgenommen und die Laugenlösung mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Die Krystalle wurden abgesaugt, Mutterlauge abgetrennt, und zeigten nach Waschen mit Petroläther den Schmp. 198°. Silberglänzende Blättchen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 200—201°. Nach Ruszig[1]) schmilzt 3,6-Dimethyl-xanthen bei 200°; mit einem nach Ruszig dargestellten Präparat ergab die Mischprobe keine Depression.

0,1100 g (bei 116° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:		Gefunden:
C	85,68	85,32 %
H	6,71	6,67 „

Die Mutterlaugen des 3,6-Dimethyl-xanthens schieden Kryställchen der gleichen Substanz ab; das verbleibende dickflüssige Öl siedete bei 282—287°. Nach Gladstone siedet der m-Kresyläther bei 284—286°.

0,2012 g gaben 0,6256 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:		Gefunden:
C	84,80	84,82 %
H	7,12	7,15 „

Zur Überführung in das 3,6-Dimethyl-xanthon wurde 3,6 g Dimethyl-xanthen in 10 ccm Eisessig gelöst und dazu in kleinen Portionen 0,2 g CrO_3 zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde in Wasser ausgegossen und der Niederschlag in Petroläther umkrystallisiert. Rosa sich verfärbende Nädelchen vom konstanten Schmp. 166—167°. Die Mischprobe mit synthetischem 3,6-Dimethyl-xanthon vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Depression.

0,1008 g (bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	80,33	80,00 %
H	5,39	5,50 „

[1]) A. a. C.

Einwirkung von Aluminiumpulver auf Benzhydrol[1])

20 g Benzhydrol und 2 g Aluminiumpulver (Kahlbaum) werden 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird der gesamte Inhalt mit Benzol aufgenommen, das Benzol abgedampft und Alkohol zugesezt. Der ungelöst verbleibende Teil gab nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol und darauf aus Eisessig Kryställchen von Tetra-phenyl-äthan, Schmp. 207—208° (Literatur 209°). Ausbeute 30%.

0,1036 g gaben 0,3541 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}$:		Gefunden:
C	93,4	93,22 %
H	6,6	6,69 „

Die benzolischen Mutterlaugen ergaben nach Destillation eine Fraktion 250—260°, die in der Winterkälte (−25°) bald zu schönem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller: Schmp. 26—27°. Mischschmelzpunkt mit Diphenyl-methan keine Depression. Ausbeute 4—5%.

Diphenyl-methan und Aluminiumpulver

Zu 11 g Diphenyl-methan wurden 1 g Aluminiumpulver zugesetzt und das Gemenge 16 Stunden im Sieden gehalten. Nach der Reaktion wurde der Kolbeninhalt mit Benzol aufgenommen, Benzol abgedampft und der Rückstand destilliert. Zuerst ging unverändertes Diphenyl-methan über. Nachdem $^8/_{10}$ übergegangen waren[2]), wurde zum Rückstand etwas Alkohol zugegeben, dabei fielen glitzernde Kryställchen aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren den Schmp. 206—207° zeigten. Mischschmelzpunkt mit Tetra-phenyl-äthan vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Depression. Ausbeute 3%.

Benzoin und Aluminiumpulver

46 g Benzoin wurden mit 4 g Aluminiumpulver bei der Siedetemperatur (die Reaktion beginnt bei 260°) 10 Stunden

---

[1]) Zur Anwendung von Al (+ $AlCl_3$) im Krakprozeß vgl. D.R.P. 411228. Naphtali, a. a. O. S. 239.

[2]) Die letzten Anteile des Diphenyl-methans gingen kornblumenblau über. Vermutlich geht hier zum Teil eine Aluminiumverbindung über. Der blaue Körper ließ sich aber nicht isolieren.

lang gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt im Soxhlet mit Alkohol ausgezogen. Es fallen nach dem Erkalten in Alkohol schwer lösliche Schmieren aus; gelöst bleiben Benzil und Desoxybenzoin.[1]) Durch wiederholtes Auskochen der schwer löslichen Schmieren mit Alkohol erhält man beim Erkalten stark glitzernde Kryställchen von Lepiden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 172° schmelzen (Literatur 172°, 175°). Ausbeute 15%.

0,1226 g gaben 0,4083 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O$:		Gefunden:
C	90,30	90,83 %
H	5,41	5,30 „

Benzylanilin und Aluminiumpulver[2])

10 g Benzylanilin wurden 8 Stunden mit 2 g Aluminiumpulver im Sieden gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde mit Äther extrahiert, vom Aluminium abfiltriert, der Äther verdampft, und nun durch den Rückstand Wasserdampf durchgeleitet. Es geht ein Gemenge von Benzaldehyd und Anilin über. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, das Anilin mit verdünnter HCl ausgewaschen, die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung geschüttelt und nach Zerlegung der Bisulfitverbindung Benzaldehyd als Semicarbazon vom Schmp. 217° und Phenylurethan vom Schmp. 156° nachgewiesen. Das Anilin wurde nach seiner Isolierung aus der salzsauren Lösung als Thiocarbanilid vom Schmp. 154° nachgewiesen.[3])

---

[1]) Zinin, a. a. O.

[2]) Durchgeführt von Herrn J. Korjakin.

[3]) Außer Benzalanilin entstehen bei dieser Reaktion zweifellos auch Toluol und Phenylisocyanid, welche beide durch den Geruch wahrnehmbar, jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht isolierbar waren.

Mitteilungen aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg. Nr. 8

Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion

Von **Max Trautz** und **Sergius Pakschwer**

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 20. Dezember 1928 [1])

I. Allgemeines

Eine Umsetzung, für zweiwertiges Metall von der Form $MeS + 3MeSO_4 = 4MeO + 4SO_2$, die „Sulfid–Sulfat-Reaktion" liegt den „Röstreaktionen" zugrunde, die in der Metallurgie des Cu, Pb und Zn eine bedeutende Rolle spielen. (1) Man trifft sie auch bei Umwandlung eines Erdalkalisulfats in Oxyd durch Kohle und andere Zuschläge, wo Reduktion zum Sulfid führt, das mit Überschuß an Ausgangsstoff die erwähnte Reaktion eingeht.

Liegen neben der Gasphase nur reine Kristallarten vor und handelt es sich um echte Gleichgewichte, so erhalten wir bei drei Komponenten in vier Phasen eine Freiheit, d. h. die Sulfid-Sulfat-Reaktion ist im einfachsten und Normalfall monovariant: bei konstanter Temperatur sind Druck und Zusammensetzung der Gasphase und infolgedessen auch der festen Phasen eindeutig bestimmt. Teildruck und Temperatur hängen durch eine Isochore zusammen. Hier wird als solche stets die Nernstsche Näherungsgleichung in der Form

$$\log (p_{SO_2})^4 = \frac{-Q}{4{,}571 \,.\, T} + 1{,}75 \,.\, \Sigma n \,.\, \log T + \Sigma n\, C$$

verwendet.

Treten Schmelzen oder feste Lösungen auf, so entständen neue Freiheiten. Dann wären bei gleicher Temperatur verschiedene Drucke möglich, außer wenn für eine Reihe von Konzentrationen Lösungen mit einem bestimmten Dampfdruck auftreten.

[1]) Infolge einer Fehlleitung, an der weder die Herren Verfasser, noch ich Schuld haben, wird diese Arbeit erst jetzt abgedruckt. B. Rassow.

II. Die Sulfid–Sulfat-Reaktion im Drei-Stoff-System

1. Im System Ca—S—O beruht ein Teil der Gipszersetzungsprozesse darauf [u. a. Haubach(2) und Neumann(3)]. Zusammenfassend lassen sich folgende Verwertungsarten der Erdalkalisulfate unterscheiden:

I. Doppelter Ionenaustausch in wäßriger Lösung.

II. Hitzezersetzung des $CaSO_4$.[1])

a) Durch Überführung in SO_3-abspaltende Stoffe (z. B. $Na_2S_2O_7$, $MgSO_4$).

b) Durch Reduktion zu Sulfit oder zu CaS mittels Zuschlägen; das CaS kann für sich isoliert oder nach der Sulfid–Sulfat-Reaktion sofort wieder zum Umsatz gebracht werden.

Als Zuschläge wirken H_2, CO, Kohle, Ton und Sand, Schwermetalloxyde oder Sulfide; als Nebenprodukte werden Zement und Metalloxyde erhalten.

c) Bereits vorhandenes CaS (z. B. aus der Hochofenschlacke) wird mit $CaSO_4$ umgesetzt.

Das System ist von B. Neumann(3), von Fr. Förster und Kübel(5), und von Haubach(2) untersucht worden.

B. Neumann findet, daß die Sulfid–Sulfat-Reaktion im N_2-Strom von etwa 800° an merklich, bei 1000° nahezu vollständig ist.

Fr. Förster und Kübel erhitzen $CaSO_3$. Es verwandelt sich oberhalb etwa 500° in ein Gemisch von CaS und $CaSO_4$. Bei 800° ist die Zersetzung nahezu vollständig. Bei höherer Temperatur entwickelt sich SO_2, bei 1000—1100° ist fast der gesamte S entwichen, noch einige Prozent Sulfat im Rückstand, deren Bildung der Reaktion $3SO_2 = 2SO_3 + S$ zugeschrieben wird.

F. Haubach ließ SO_2 von variablem Druck auf CaO einwirken. Es wird bis 950° absorbiert, bei 950° nahezu quantitativ 1:1. Bei 1100° wird SO_2 von 300 mm Teildruck nicht mehr, SO_2 von einer halben Atmosphäre nur noch zum Teil absorbiert. Feste Lösung von $CaSO_3$ in CaO wird angenommen, weil die absorbierte Menge SO_2 bei Unterschuß gegenüber CaO bei gleicher Temperatur, aber verschiedener Gesamtmenge,

[1]) Vgl. die Untersuchungen und Literaturverzeichnis von Marchal(4).

ebenso der dabei sich einstellende Enddruck verschieden ausfällt. Es handelt sich aber hier bei den Absorptionsversuchen wohl um ein unvollständiges Eindringen des SO_2 in die festen Phasen, dessen Geschwindigkeit von der SO_2-Konzentration der Gasphase abhängt.

Alles in allem ist zu schließen, daß die Sulfid–Sulfat-Reaktion praktisch umkehrbar ist.

Für das System Ba—S—O sei auf die Arbeiten von Jacobs(6) und Bradley und Jacobs(6b) verwiesen, die die Reaktion im elektrischen Ofen durchführen konnten.

Über das System Sr—S—O fehlen Angaben, im allgemeinen sind jedoch die Fabrikationsmethoden dieselben wie beim Barium.

Auch beim System Na—S—O (Förster und Kübel a. a. O.) liegt Sulfid–Sulfat-Reaktion vor, die jedoch unvollständig von 950—1200° verläuft.

Das System Cu—S—O wird sehr eingehend behandelt durch Reinders und Stubbs(7), Pb—S—O durch Rud. Schenck(8) und Reinders(9).

Bleiglanz, Kupfersulfide und Zinkblende werden je nach Bedarf zu den verschiedenen Endprodukten verwertet. Jänecke(10) gab die allgemeine Darstellung dieser Gleichgewichte, die den weiteren Ausführungen zugrundeliegt.

Das große experimentelle Material, das nach ihm zur vollständigen Beschreibung eines Systems im allgemeinen erforderlich ist, kann in manchen Fällen bedeutend gekürzt werden, so im System Zn—S—O.

2. Die erste Angabe, daß ZnS mit $ZnSO_4$ unterhalb Rotglut reagiert, stammt wohl von E. A. Parnell(12), der ein 1884 erloschenes Patent darauf nahm. Seitdem wurde die Existenz dieser Reaktion mehrmals(13, 14) zur Erklärung dafür herangezogen, daß ZnS bei viel tieferer Temperatur, als es dem Zersetzungsdruck von $ZnSO_4$ entspricht, entschwefelt werden kann.

Für unsere Versuche in dieser Richtung boten sich drei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten.

1. Am häufigsten erhitzt man die festen Ausgangsstoffe, nach Möglichkeit in unangreifbaren Schiffchen im Strom eines indifferenten oder zur Reaktion erforderlichen Gases oder

Dampfes bestimmte Zeitspannen auf bestimmte Temperaturen. Die Gasphase und tunlichst auch die festen Phasen werden nach der Reaktion analysiert.

2. Die Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven beim Erhitzen wie beim Abkühlen der Substanzen verwendeten G. Tammann, Hedvall(15) und andere mit großem Nutzen. Sie gibt rasch und einfach einen Überblick über die Temperaturgrenzen einer Reaktion, ihren kinetischen Verlauf und auch genähert über ihre Wärmetönung; sie ist von besonderer Bedeutung beim Studium von Reaktionen in Pulvergemengen geworden, jedoch nicht immer anwendbar, da große Wärmetönungen und größere Geschwindigkeit Vorbedingung sind.

3. Druck-Temperaturkurven führen zu einer thermochemisch und phasentheoretisch im günstigsten Fall vollkommenen Beschreibung des Systems, sind selbstverständlich nur bei Reaktionen mit Gasphase anwendbar und können nach drei Methoden bestimmt werden:

a) Dynamische Methode. Es wird wie unter I. über die Kristallphase(n) langsam eine bekannte Menge Gas geleitet. Aus der Abnahme des Schiffchengewichts, oder der Analyse der gesättigten Gasphase läßt sich der Dampfdruck der Substanz berechnen. Vorteilhaft bei Untersuchung der Sublimation, der Stoffe mit aggressiven Zersetzungsprodukten, und stets anzuwenden bei sehr niederem Dampfdruck.

b) Kompensationsmethode. Der Reaktionsdruck, der sich einstellt, wird am Differentialmanometer mit einem, in einer sehr großen künstlichen Atmosphäre eingestellten Druck desselben Gases verglichen. Diese Untersuchungsart ist in anderen Beziehungen identisch(16) mit dem

c) Statisch-manometrischen Verfahren, bei dem der Reaktionsdruck selbst an einem Manometer abgelesen wird. Es wird am häufigsten angewandt und ist bei nicht allzu geringer Geschwindigkeit und größeren Drucken von Vorteil.

Nachdem Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven aus den erwähnten Gründen nicht zufriedenstellend gelang, beschränkten wir uns auf die Methoden 1 und 3, erstere für die Vor- und „halbquantitativen" Versuche, letztere in der statisch-manometrischen Form für die quantitativen Untersuchungen.

Beim System Zn—S—O wurden die qualitativen Vorversuche folgendermaßen durchgeführt: In einem Rohr aus Pythagorasmasse, in einem elektrischen Silitofen erhitzt, lag ein Schiffchen aus Pythagorasmasse oder Magnesia. Durch das Rohr strömte trockner und über erhitzter Cu-Spirale sauerstofffrei gemachter Bombenstickstoff. Die austretenden Gase gingen durch eine Waschflasche nach dem Prinzip des Kaliapparates von Claassen. Aus einem seitlichen Trichter ließ man n/10-Jodlösung zufließen (je 0,3—2 ccm), deren Entfärbung zeitlich verfolgt werden konnte. Ein Thermoelement Pt/PtRh, dessen Lötstelle über dem Schiffchen lag, mit in Grad geteiltem Millivoltmeter von Siemens gab die Temperatur an.

Tabelle 1

Ergebnisse

ZnS $+3\,ZnSO_4.7\,H_2O$	Beginn d. Entfärb.	Gew.-Verl. d. S ber.	Gew.-Verl. d. S gef.	100 % SO_2 ber.	100 % SO_2 gef.	Verlauf	Dauer
0,3136 g	500	0,2049	0,2020	0,0836	0,0771	linear	95 Min.

ZnS + 2 ZnO (2 Verss.)	Reaktionsgrenzen	Gew.-Verl. d. S.	100 % SO_2 ber.	100 % SO_2 gef.	Dauer	Rückstand
0,1504 g	940—1200	0,0698 g	0,0379	0,0294	90 Min.	grau-geschm.

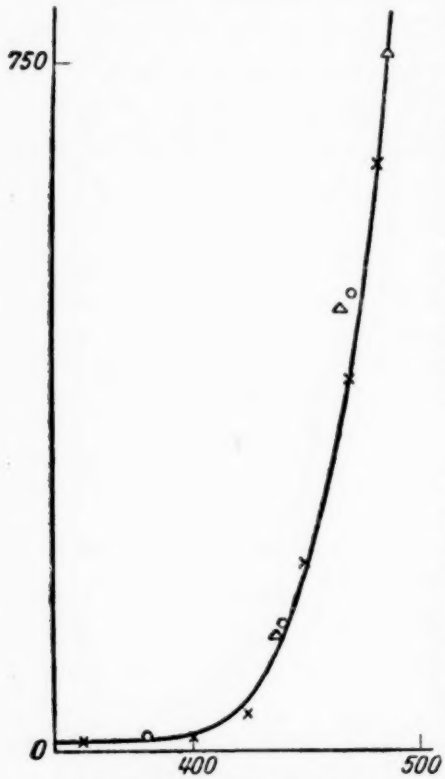
Die Ausführung der statisch-manometrischen quantitativen Untersuchungen schließt sich an die von G. Marchal (17) an.

In einem Heraeus-Platinofen lag in Asbest gepackt ein glasiertes Porzellanrohr 6 : 10 : 500 mm.

Bei Versuchsreihe 3 war es zur Verkleinerung des schädlichen Raumes teilweise durch ein beiderseits geschlossenes Röhrchen aus Jenaer schwer schmelzbarem Glas ausgefüllt. Das hat jedoch nichts wesentliches geändert. Die Temperatur konnte durch Vorschaltwiderstände von Hand längere Zeit auf etwa 1—2° konstant gehalten werden; Messung mit Pt/PtRh-Thermoelement, dessen Lötstelle außen über der Substanz lag, und mit Millivoltmeter von Siemens. Zur Sicherung der Temperaturhomogenität wurde bisweilen ein Pythagorasröhrchen über Thermoelement und Porzellanrohr geschoben. Letzteres war durch Schliff mit einem Czakohahn verbunden, der auf

dem einen Ast zum Einstellmanometer mit Spiegelglasskala, auf dem anderen zur Ölpumpe führte.

Zum Versuch wurde alles zunächst auf $^3/_{10}$—1 mm Druck evakuiert und mindestens 24 Stunden auf Dichtigkeit geprüft, dann erhitzt; bei einer Temperatur dicht unter dem Reaktionsbeginn wurden die Fremdgase, Feuchtigkeit usw. bis zum abermals konstanten Vakuum fortgepumpt. Zum Schluß wurde das Rohr bei einer etwas höheren Temperatur mit sich entwickelndem SO_2 gespült. E wurde mit etwa 2—3 g Mischung in Pastillen beschickt, die zur leichteren Einfüllen in kleine Stücke geschnitten wurden.



Ordinate: Druck mm Hg
Abszisse: Cels.-Temperatur
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
△ „ 3

Fig. 1

Die verwendeten Präparate waren ZnS und $ZnSO_4$ im Mol-verhältnis 1 : 3 gemischt. Zn wurde aus ammonacetathaltiger Lösung von reinem $ZnSO_4$ gefällt, gewaschen und im Rosetiegel mit umkristallisiertem im H_2-Strom geglüht und analysiert.

$ZnSO_4$ wurde aus käuflichem reinem Salz mehrmals umkristallisiert und im Ölbad bei 270° im trocknen Luftstrom von Kristallwasser befreit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war sehr gering. Jeder Punkt erforderte mehrstündiges, manchmal zweitägiges Einstellen. Die Reaktion war ferner nur im Sinne der Gasentwicklung zu verfolgen. Absorption des Gases fand nur spurenweise statt, die Monovarianz der Gleichgewichte konnte nur durch Übereinstimmung der in verschiedenen Versuchsreihen eingestellten Drucke nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt (s. auch Fig. 1). Die Wärmetönungen in Spalte 4 sind nach

$$\log K_p = 4 . \log p = \frac{-Q}{4{,}571\ T} + 4 . 1{,}75 . \log T + 4 . 3{,}3 + 4 . \log 760$$

oder

$$Q = 4{,}571 . T(-4 . \log p + 7 . \log T + 24{,}7)$$

berechnet.

Tabelle 2

Versuchsreihe I

t° C	T° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
352	625	11,0	(114,7)
400,5	673,5	16,1	(122,2)
424	697	39,7	(121,8)
450	723	205,8	(117,3)
470	743	404,6	116,8
483	756	638,2	116,4
	Versuchsreihe II		
380,5	653,5	15,2	118,6
440	713	137,5	117,8
478	744	499,7	115,7
494	767	875,0	—
	Versuchsreihe III		
437,5	710,5	125,5	117,8
466	739	481,0	115,1
488	761	760,1	116,1

Aus den Wärmetönungen ergibt sich als Mittel 116,8 Cal. (die eingeklammerten sind weggelassen, weil die niederen Drucke zu große Versuchsfehler aufweisen können).

Aus den bei Zimmertemperatur calorimetrisch bestimmten Wärmetönungen ergibt sich 123,2 Cal.

Der Unterschied der beiden Wärmetönungen beträgt 6,4 Cal. = 5 %. Mit der berechneten Wärmetönung ergibt sich durch Auflösen der transzendenten Gleichung:

$$\frac{-Q}{4{,}571 . T} + 7 \log T + 13{,}2 = 0$$

durch Gabeln der „Siedepunkt“ des Systems, in dem der Teildruck 1 Atm. beträgt, zu 530°. Gefunden wurde 488°.

Ziehen wir jetzt die von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (18) gemessenen Zerfallsdrucke des $ZnSO_4$ bei und betrachten wir damit die Vorgänge beim Rösten der Zinkblende.

Tabelle 3

Abkürzungen:

Verwendete Wärmetönungen. L. B. 2. Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen 5. Aufl., Bd. 2.
L. B. E. Ebenda I. Ergänzungsband.
Th. U. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1906.

(SO_2)	$[S]_{rh} + (O_2)$	69,39 Cal.	L. B. E. S. 812, Gleichung (2)

Zink

Als Grundlage wurde der Wert für $ZnCl_2aq$ nach L. B. E. S. 826 Gl. 1 zu 36,32 Cal. angenommen.
Die entsprechenden Werte sind:

[ZnO]	B. W. aus $[Zn] + \frac{1}{2}(O_2)$	83,0	L. B. E. S. 826, Gleichung 4.
$[ZnSO_4]$	„ „ $[Zn] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	230,49	Der Thomsensche Wert L. B. 2 S. 1521; Th. U. S. 254 = 158,99 Cal. + der Korrektion für $ZnCl_2$ von 2,11 Cal. + 69,39 Cal. d. B. W. von (SO_2) aus den Elementen.
$[ZnS]_{kr}$	„ „ $[Zn] + [S]_{rh}$	41,3	L. B. 2 S. 1521 Gl. 11 (besser als Gl. 13, weil Gl. 13 sich mehr auf wasserhaltiges ZnS bezieht).

Calcium

[CaO]	„ „ $[Ca] + \frac{1}{2}(O_2)$	152,1	L. B. E. S. 820, Gleichung 3.
[CaS]	„ „ $[Ca] + [S]_{rh}$	**112,81** statt 111,20: 2,1 1513,13	Aus den Messungen von Sabatier neu berechnet: **$CaS + 2 \times HClaq = CaCl_2aq + H_2Saq - 26{,}3$** **$X + 2 \times 39{,}31 = 191{,}0 + 17{,}41 + 9{,}32 - 26{,}3$** L. B. 2 | E. 820 | 2,1552 | E. 1489,1 | 7 | | 809,3 a

		1513,13	L. B. 2 1489,1	E. 820 7	2,1552	E. 809,3 a

$[CaSO_4]$	„ „ $[Ca] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	337,75	Aus dem Thomsenschen Wert 261,36; Th. U. S. 254 + Korrektion für die Grundlage = 7 Cal. + 69,39 B. W. von SO_2.
$\begin{bmatrix} CaSO_4 \\ 2H_2O \end{bmatrix}$	„ „ $[Ca] + [S]_{rh} + 2(O_2) + 2H_2O$	342,49	Aus dem Thomsenschen Wert 266,1; Th. U. S. 254 wie oben.

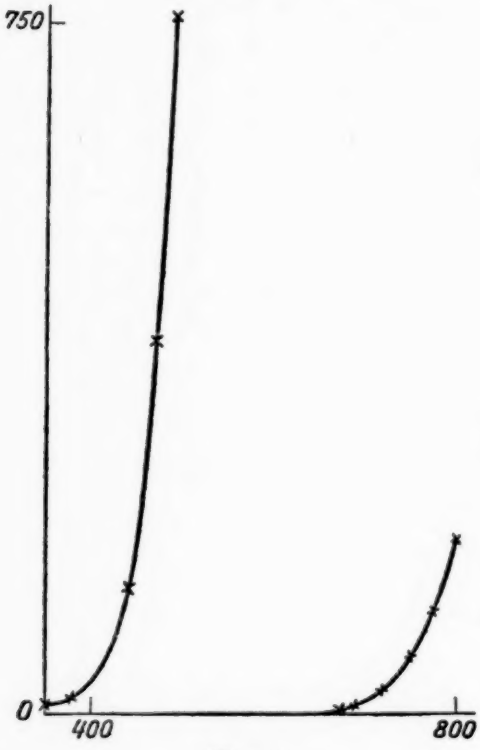
Strontium

$[SrO]$	„ „ $[Sr] + \frac{1}{2}(O_2)$	141,2	L. B. E. S. 822, Gl. 2.
$[SrS]$	„ „ $[Sr] + [S]_{rh}$	112,54	Aus der Messung von Sabatier neu berechnet, analog wie bei CaS unter Verwendung von Gl. 1a S. 822 L. B. E. und der Lösungswärme L. B. 2 S. 1552 für $SrCl_2aq$. Die Reaktionsw. wurde zu 27,0 Cal. und nicht 27,2, wie Gl. 14, S. 1515 L. B. 2 angegeben ist, angenommen.
$[SrSO_4]$	„ „ $[Sr] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . . .	341,85	L. B. 2 S. 1516, Gl. 1 (Wert vom Verfasser bereits auf moderne Messungen umgerechnet).

Barium

$[BaO]$	„ „ $[Ba] + \frac{1}{2}(O_2)$	133,4	L. B. E. S. 823, Gleichung 2.
$[BaS]$	„ „ $[Ba] + [S]_{rh}$	106,06	Nach Sabatier [Ann. Chim. Phys. 22, 11 (1881)] neu berechnet.
$[BaSO_4]$	„ „ $[Ba] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	340,2	L. B. 2 Gl. 31, S. 1588 (bereits vom Verfasser umgerechnet).
H_2O_2	„ „ $H_2O_{fl.} + \frac{1}{2}(O_2)$	23,02	—

Zusammensetzung und Vorgänge in den kondensierten Phasen hängen auch von der Zusammensetzung und den Änderungen in der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Gasphase ab. Sie enthält unter etwa 800—900° im System Zn—S—O nur Schwefel und O_2, d. h. das ternäre System kann durch ein binäres ersetzt werden. Tatsächlich findet unter dieser Temperatur merklich weder Verdampfung noch Zerfall von ZnS und ZnO, noch endlich eine metallerzeugende Reaktion,



Monovariante Gleichgewichte im System Zn—S—O
Ordinate: Druck mm Hg
Abszisse: Cels.-Temperatur
1. Linke Kurve: Eigene Messungen
2. Rechte Kurve: von L. u. P. Wöhler u. Plüddemann.
1. $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + 4SO_2$ bei tiefer Temperatur $ZnSO_4$ bei höherer Temperatur mit O_2-Überschuß $ZnSO_4 + ZnO$, bei O_2-Mangel $ZnS + ZnO$
2. $ZnSO_4 = ZnO + SO_3$ (bzw. $SO_2 + \frac{1}{2}O_2$)

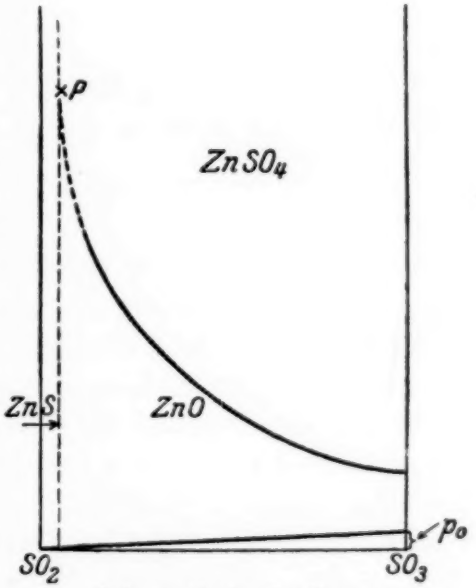
Fig. 2

wie $ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2$ statt. Alle diese Reaktionen treten erst von 900° an in größerem Maß ein (siehe auch weiter unten). Gibt ein Raummodell den Zusammenhang von Druck, Temperatur und Konzentration an S und O an, so können wir zunächst seine p–T-Projektion (Fig. 2) betrachten. Wegen der besprochenen Einfachheit der Vorgänge fallen alle Kurven, die Jänecke (10) wiedergibt (Fig. 10), bis auf die Vierphasenkurve $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + D$ und die Dreiphasenkurve $ZnSO_4 = ZnO + D$ weg, und wir kommen zu folgenden Schlüssen aus den Messungen:

Rösten wir ZnS bei einem bestimmten Teildruck des SO_2 der Dampfphase z. B. bei 100 mm, so bildet sich bei einer issen Temperatur Sulfat. Oberhalb 430° reagiert es mit S unter Bildung von Oxyd. Halten wir die Temperatur fest d vergrößern das Volumen, so wird die Umsetzung so lange konstantem Druck vor sich gehen, als noch ZnS oder $ZnSO_4$ ist. Bei O_2-Überschuß liegt also zuletzt ein Gemisch von SO_4 und ZnO vor.

Steigern wir die Temperatur, so wird es erst bei etwa 750° konstantem Druck und einer Volumvergrößerung schwefelfrei. Mangel an O_2 bleibt die Blende unvollkommen geröstet. känderung spielt bei der Steilheit der Kurven und ihrem en Abstand praktisch keine Rolle. Das Diagramm gibt Erfahrungen der Technik ler — tiefe Temperaturen O_2-Überschuß begünsti- die Sulfatbildung.

Hält man die Temperatur t und variiert die Konzen- tionen an O_2, so erhält man x-Isothermen, von denen gur 3 eine schematisch edergibt. [Entspricht Jä- cke (11), Figur 4 oder 5]. hrt man ZnS Sauerstoff zu, stellt sich der Druck P , wobei ZnS, $ZnSO_4$ und O mit dem Dampf im leichgewicht stehen, der hezu SO_2 ist, um die Diffe- nz des O_2-Druckes über ZnO etwa 0,0663 Atm. bei 500° von SO_2 verschieden. Über- hreitet die Gesamtzusammensetzung diese Konzentration in ichtung „SO_3“, so verschwindet ZnS und der Druck sinkt f den Zerfallsdruck von Sulfat ab. Im Zwischenstück liegen e Drucke, bei denen $ZnSO_4$ neben ZnO bei der entsprechen- n Dampfkonzentration bestehen kann, auf einer Kurve, deren leichung sich unter bestimmten Voraussetzungen ableiten läßt:



Schematische Isotherme
Ordinate: Druck p
Abszisse: x von 0—1, von links her
Fig. 3

Der Druck p längs dieser Kurve setzt sich zusammen aus p_{SO_2}, p_{O_2} und p_{SO_3}. Letzterer ist konstant, da stets Sulfat als Bodenkörper dabei ist und den SO_3-Teildruck angibt. Dann muß auch, als Folge des Massenwirkungsgesetzes für die Kurve die Beziehung gelten:

$$p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2} = \text{Konst.}$$

Wir kennten die Gleichung der Kurve, wenn die Abhängigkeit des p_{SO_2} oder p_{O_2} von der Zusammensetzung bekannt wäre. Letzteres ist nicht der Fall. Machen wir die Näherungsannahme, daß p_{O_2} linear von X abhängt, dann ist $p_{O_2} = X \cdot p_0$ (p_0 soll der Teildruck des O_2 bei der Gesamtzusammensetzung SO_3 sein) und

$$p^2_{SO_2} = \frac{\text{konst.}}{X \cdot p_0}, \qquad p = p_{O_2} + \sqrt{\frac{\text{konst.}}{X \cdot p_0}} + p_{0SO_3}.$$

Da der Teildruck des SO_2 bei der Gaszusammensetzung SO_3 doppelt so groß ist wie p_0, können wir auch schreiben:

$$p = X \cdot p_0 + \frac{2 p_0}{\sqrt{X}} + p_{0SO_3}.$$

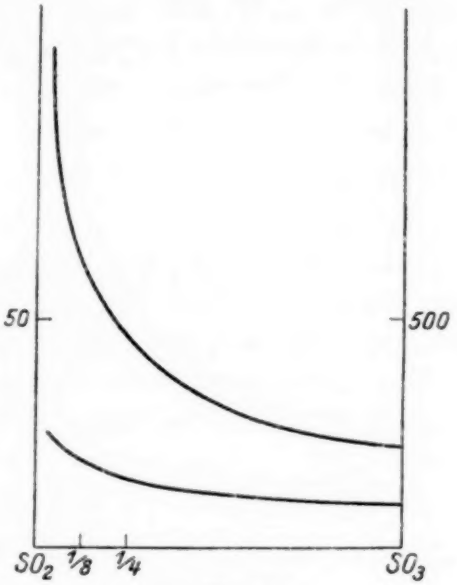
Mit Hilfe dieser Gleichung und der berechneten p_0 und p_{0SO_2} [aus den Messungen von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (18) mit den Kurven von Bodenstein und Pohl (19) zu berechnen] kann man die p–x-Isothermen für 700 und 800° und damit auch das Raummodell zeichnen.

Die Gültigkeits- und Darstellungsgrenzen der Diagramme betreffen folgende Schlüsse:

1. Oberhalb 850° gibt die Darstellung kein korrektes Bild mehr, denn ZnS verdampft merklich bei 1100° (20) und ZnO bei 1200° (21). Ferner wurde bei etwa 1000° bereits merklicher Zerfall von ZnO beobachtet, obwohl es der Rechnung mit der Nernstschen Näherungsgleichung widerspricht (22). Man muß wohl die hohe Verdampfungswärme von Zn mit in Rechnung ziehen, um dies zu erklären. Es ist ebenfalls notwendig, um die Möglichkeit der Reaktion $ZnS + 2\,ZnO = 3\,Zn + SO_2$ abzuleiten. Diese Reaktion hat bis auf einen Satz im Muspratt (1) in der Literatur keine Erwähnung gefunden, vermutlich weil bei allen Röstvorgängen in O_2-Atmosphäre Zn sofort ZnO bildet.

2. In den Diagrammen sind die komplizierten Verhältnisse der S-reichen Dämpfe unerwähnt geblieben. Es finden dort Reaktionen wie: $ZnO + S = ZnS + O$ (23), $2ZnS + SO_2 = 2ZnO + 3S$ (14), $ZnS + 2SO_2 = ZnSO_4 + 2S$ (14) statt, die aber für die stets bei O_2-Überschuß durchgeführten Röstvorgänge keine Bedeutung besitzen.

3. Die Verhältnisse bei sehr großem O_2-Überschuß sind ebenfalls ohne Darstellung geblieben.



Ordinate: Druck in mm Hg
Untere Isotherme, linke Skala; 700° C
Obere Isotherme, rechte Skala; 800° C
Abszisse: x nach rechts von 0—1
Oberes Feld jeweils $ZnSO_4$
Unteres Feld „ ZnO.

Fig. 4

4. Die Kurven der in der Literatur erwähnten basischen Sulfate (24) sind nicht studiert worden. Ihre Existenz wird bestritten. Sie müßten in die Felder zwischen beiden von uns gezeichneten p–T-Kurven fallen. Wir haben bei unseren Versuchen keine Anzeichen von ihnen gefunden. Bei ihrer Anwesenheit hätten sich mehrere Druckkurven in Abhängigkeit vom SO_2-Gehalt einstellen müssen.

III. Die Reaktion im Vierstoffsystem

Im Hinblick auf die Möglichkeit wirtschaftlicher Verwertung der Erdalkalisulfatvorkommen wurden, anschließend an Vorarbeiten, Versuche unternommen, um die bereits vorhandenen Verfahren quantitativ kennenzulernen.

Als Vorarbeiten sind folgende zu erwähnen:

1906 nahm Schulze(25) ein Patent auf die Herstellung von Erdalkalihydroxyd aus Erdalkalisulfat und Erzmetallsulfid. Als Sulfid wurde FeS verwendet, das sich nach

$$7\,BaSO_4 + 2\,FeS = 7\,BaO + Fe_2O_3 + 9\,SO_2$$

umsetzen sollte. Es sollten sich hierbei jedoch Verbindungen wie $BaS.Fe_2O_3$ und $BaO.FeS$ bilden, die durch Kohle reduziert werden mußten. Die Existenz solcher Verbindungen scheint nicht genügend nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf wird sehr kompliziert sein, da sich noch andere Phasen bilden können, z. B. metallisches Fe nach dem Schema:

$$BaO + FeS \longrightarrow BaS + BaSO_4 + Fe + Fe_2O_3$$

[vgl. analoge Reaktionen bei Biltz(28)].

1911 untersuchte Schütz(26) das Verhalten von $BaSO_4$ und $CaSO_4$ gegen wichtigere Metallsulfide in Gegenwart freier SiO_2. Er fand, daß die Zersetzung der Sulfate hier bereits bei 800° ($CaSO_4$) bzw. 900° ($BaSO_4$) beginnt. Sie geht zwar allmählich vor sich, aber bei höheren Temperaturen doch so rasch, daß z. B. PbS reagiert und nicht erst fortsublimieren kann. Die Reaktionsgrenzen sind:

für $CaSO_4$ . . . 800—1000°,
für $BaSO_4$ . . . 900—1200°.

Der freiwerdende O_2 soll bei Cu_2S und PbS Metall abscheiden, ZnS hingegen zu ZnO oxydieren nach der Bruttogleichung:

$$3\,CaSO_4 + 3\,SiO_2 + ZnS = 3\,(CaO.SiO_2) + ZnO + 4\,SO_2.$$

Schütz legt Wert auf die Bildung des Silikats und faßt die Wirksamkeit des Sulfids als eine Reaktionserleichterung durch O_2-Aufnahme auf.

1919 nahm Trautz(27) ein Patent auf die Gewinnung von SO_2 aus einer Mischung von Erdalkalimetall-Sulfaten und Schwermetallsulfiden, die in einem Strom indifferenten Gases erhitzt wurden. Die Reaktionsgleichung war:

$$3\,CaSO_4 + ZnS = 3\,CaO + ZnO + 4\,SO_2$$

formal der Sulfid–Sulfat-Reaktion im ternären System entsprechend.

Unsere Versuche schließen sich an die letzte Reaktion an. Auch hier wurden, wie im System Zn—S—O die Vor- und halbquantitativen Versuche nach der Methode 1, die quantitativen nach Methode 3 (statisch-manometrisch) ausgeführt.

Von allen verfügbaren und technisch wichtigen Sulfiden eignet sich ZnS am besten zur Untersuchung. Der hohe Schmelz- und Sublimationspunkt des Sulfids und Oxyds, der minimale Zerfallsdruck bei den in Frage kommenden Temperaturen vereinfachen den Befund durch Fehlen von Nebenreaktionen. Der Umwandlungspunkt von ZnS bei 1020° bedingt genügende Instabilität des Gitters, um die Temperatur des Reaktionsbeginns zu drücken. Weder PbS noch FeS, noch Cu_2S bieten gleich vorteilhafte Möglichkeiten.

Die benutzten Sulfate waren:

$CaSO_4$ puriss. geglüht,
$SrSO_4$ gefällt und geglüht,
$BaSO_4$ aus Analysenrückständen.

Die Apparatur der Vorversuche entsprach der beschriebenen; nur diente statt der Waschflasche ein Kugelrohr mit Bromsalzsäure 1:5 zur SO_2-Absorption; SO_2-Bestimmung gravimetrisch als $BaSO_4$. Die Substanzen wurden in Pythagorasschiffchen in stöchiometrischem Verhältnis nach der Gleichung eingewogen. Anfangs wurde etwa eine Stunde lang die Luft aus dem Apparat durch trockenen und O_2-freien N_2 verdrängt, dann angeheizt, das Reaktionsgut in 1—1½ Stunden im N_2-Strom auf die gewünschte Temperatur gebracht, 20 Minuten lang auf ihr gehalten, unter dauernder Gasspülung abgekühlt, das Schiffchen zurückgewogen.

(Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.)

ZnS g	$CaSO_4$ g	T ° C	Glühverl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	Bemerkungen
,0606	0,2525	1075	0,1650	103,6	0,1631	102,3	Rückstand gesintert, nicht geschmolzen
,0596	0,2522	1007	0,0927	59,14	0,0911	58,11	Schiffchen nicht angegriffen
,0598	0,2518	950	0,0708	45,01	—	—	
	$BaSO_4$						
,0600	0,4429	1078	—	—	0,0328	20,78	Rückstand gelb bis braun, geschmolz.
,0604	0,4450	1172	0,0945	59,08	0,0494	31,09	
,0596	0,4418	1230—50	0,1250	79,74	0,0794	50,62	

Zur Beeinflussung der letzten Reaktion dienten Zuschläge in der Art der SiO_2: Magnesit, Korund aus Thermitrückständen (chromhaltig) und Chromeisenstein. Die Ergebnisse waren:

ZnS g	$BaSO_4$ g	Zuschlag g	T ° C	Glüh-verl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	Bemerkungen
		Magnesit						
0,0604	0,4427	0,2953	1107	0,0732	46,00	0,0542	34,13	Gesintert, wenig schmolzen
		Cr–Fe–St.						
0,0601	0,4427	0,1348	1100	0,0828	52,38	0,0519	32,81	Gesintert und
0,0610	0,4410	0,1098	1240–50	0,1778	110,8	0,0794	50,62	schmolzen
		Korund						
0,0602	0,4390	0,2216	1110–15	0,0856	54,06	0,0555	35,02	
0,0597	0,4432	0,2046	1205–10	0,1542	98,21	0,0953	60,68	Geschmolzen
0,0610	0,4424	0,1890	1240–50	0,1890	117,0	0,1402	88,08	
0,0600	0,4420	0,2210	1230–50	0,1616	102,4	0,1152	72,99	

Es wurde probeweise an einem Beispiel die von Schulze angeführte Reaktion untersucht mit dem Ergebnis:

FeS g	$BaSO_4$ g	T ° C	Glüh-verl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	
0,0599	0,4756	1100	0,1016	58,18	0,0877	50,24	Graue Abscheid

Aus den Versuchen lassen sich folgende Ergebnisse entnehmen: Die Reaktion Zinksulfid + Calciumsulfat beginnt bei etwa 900° und ist bei 1075° unter gegebenen Bedingungen quantitativ. Das Reaktionsprodukt war nicht geschmolzen und griff die Schiffchen anscheinend nicht an.

Die Reaktion Zinksulfid + Bariumsulfat. Geringe SO_2-Entwicklung wurde bei 1078°, quantitativer Umsatz bis zu 1250° nicht festgestellt. Das gelbbraune Produkt griff die Schiffchen stark an.

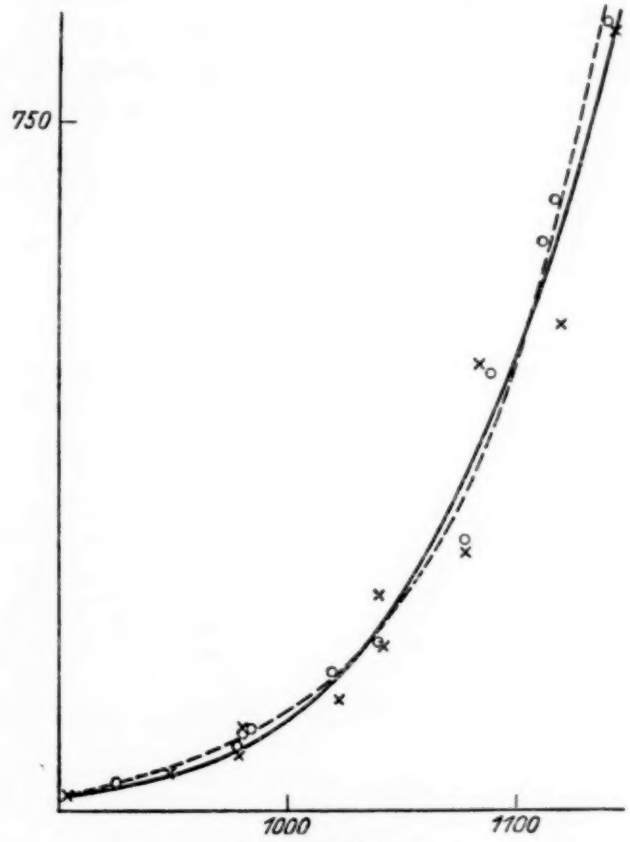
Auch mit Zusätzen waren die Ausbeuten nicht quantitativ, obwohl um etwa 5—10% höher; unter sich zeigten sie Unterschiede bei Temperaturen über 1200°, die auf die Flüchtigkeit von ZnS zurückgeführt werden können.

Die Reaktion Ferrosulfid + Bariumsulfat wurde an einem Beispiel untersucht. Der graue metallische Rückstand war vielleicht Eisen.

Wurde in derselben Apparatur SO_2 6 Stunden lang bei 650—700° über Gemische von CaO + ZnO, CaO + PbO und CaO allein, geleitet, so war überall Bildung von Sulfid (Geruch, Nachweis im Wasser- und Säureauszug mit Bleiacetat) und Sulfat (Nachweis im Wasserauszug mit $BaCl_2$) nachzuweisen, wie nach einer Hammickschen Arbeit (29) zu erwarten war.

Auch die Reaktion im Vierstoffsystem verläuft also nach beiden Seiten; und dann müßte auch sie monovariant sein. Dies wurde durch die quantitativen Versuche mit der beschriebenen Apparatur bestätigt. Statt des Rohres aus glasiertem Porzellan dienten dabei Pythagoras-Halbcapillaren (Thermoelementschutzrohre), die, mit Picein in Glasröhrchen eingekittet, vakuumdicht mit der übrigen Anlage verbunden waren.

Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt (s. auch Fig. 5).



$ZnS + CaSO_4$

Ordinate: Druck in mm Hg von O ab. Abszisse: Cels.-Temperatur.
× Versuchsreihe 1. ○ Versuchsreihe 2.

Fig. 5

Zinksulfid + Calciumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1a		
980	1253	85,2	221,7
1040	1313	234,4	222,5
1085	1358	485,2	222,7
	Versuchsreihe 2b		
980	1253	83,5	221,9
984	1257	89,4	221,9
1020	1293	155,9	223,0
1089	1362	478,2	223,6
1113	1385	622,3	225,0
1117	1389	668,8	224,6
1140	1413	908,8	225,5

Die Reproduzierbarkeit der Drucke in derselben Versuchsreihe konnte durch verschiedene Markeneinstellung am Einstellmanometer oder durch Wegnahme eines Teils des entwickelten SO_2 geprüft werden. Nach beiden Methoden stellten sich im allgemeinen die alten Drucke ein. Nach Wegnahme etwa der Hälfte des auf die Substanz berechneten SO_2 aber trat eine etwas andere Druckreihe auf, die in der folgenden Tabelle angeführt ist.

Zinksulfid + Calciumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1b		
903	1176	17,4	(221,7)
925	1198	29,1	(221,9)
948	1221	42,9	(222,3)
979	1252	60,9	224,7
1023	1296	120,3	226,1
1043	1316	179,3	225,9
1077	1350	278,7	227,3
1079	1352	289,1	227,4
1120	1393	530,0	231,7
1142	1415	851,3	226,7
	Versuchsreihe 2b		
925	1198	28,1	(221,6)
979	1252	72,3	223,1
1040	1313	185,2	230,2
1078	1351	295,2	227,0

Die Drucke wurden bei kleinen Temperaturverschiebungen sowohl durch Zerfall wie durch Absorption aufgenommen. Sie stellten sich bei den Kurven *b* merklich rascher ein als bei *a*, bei hohen Temperaturen langsamer als bei tieferen (3—4 Stdn. gegen $^1/_2$—1 Stde.). Dies kann vielleicht durch ein stärkeres Zusammenbacken der Substanz erklärt werden.

Dieselbe Methode, auf Mischungen von ZnS mit $SrSO_4$ oder $BaSO_4$ (Fig. 6) angewendet, lieferte die Ergebnisse (Fig. 7):

Zinksulfid + Strontiumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1		
947	—	29,7	—
1000	1273	67,1	227,1
1048	1321	128,5	230,3
1099	1372	299,4	231,2
1118	1391	365,0	231,9
	Versuchsreihe 2		
925	—	17,4	—
1003	1276	68,5	228,2
1046	1319	128,6	229,7
1099	1372	305,2	230,5

Zinksulfid + Bariumsulfat

	Versuchsreihe 1		
920	—	21,3	—
985	1258	56,3	226,6
1030	1303	116,8	227,9
1064	1337	184,5	229,6
1104	1377	(324,0)	—
	Versuchsreihe 2		
937	—	27,8	—
983	—	(72,2)	—
1064	1337	174,0	230,0
1108	1381	291,3	232,6
	Versuchsreihe 3		
987	1260	56,9	226,9
1014	1287	100,0	226,4
1103	1376	256,0	233,1

Während die Gleichgewichte bei $CaSO_4$ sich rasch und scharf einstellten, so daß man dieselben Drucke von unten wie von oben erhielt, war bei $SrSO_4$ und $BaSO_4$ die Rück-

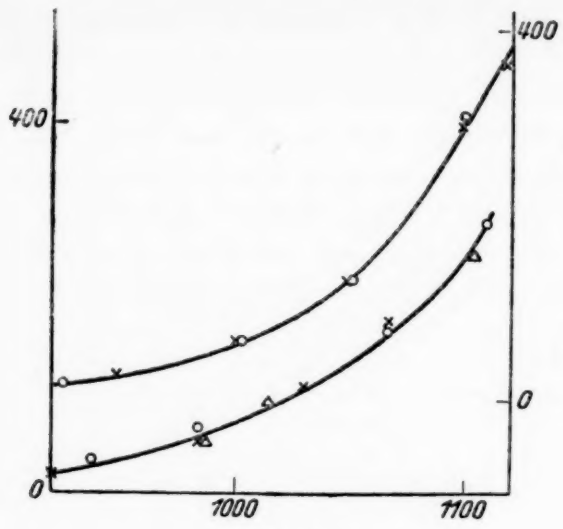


Fig. 6

Ordinate:
Druck in mm Hg von 0 ab
Abszisse:
Cels.-Temperatur
Obere Kurve rechte Ordinate
$ZnS + SrSO_4$
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
Untere Kurve linke Ordinate
$ZnS + BaSO_4$
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
△ „ 3

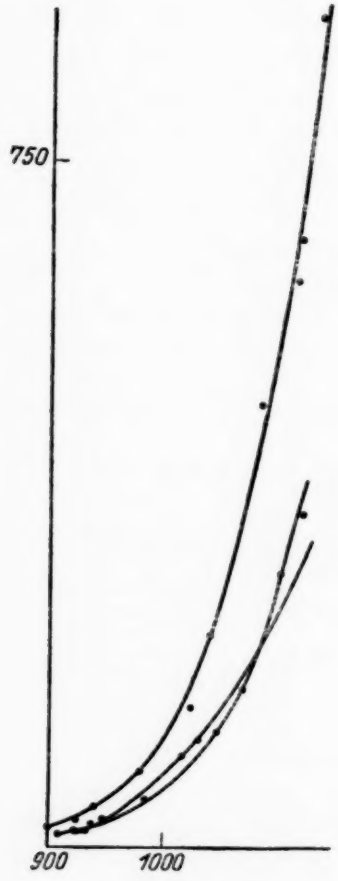


Fig. 7

Ordinate:
Druck in mm Hg von 0 ab
Abszisse:
Cels.-Temperatur
Längste Kurve: $ZnS + CaSO_4$
Mittlere „ : $ZnS + SrSO_4$
Kürzeste „ : $ZnS + BaSO_4$

absorption von entwickeltem SO_2 sehr gering und langsam, die Entwicklung ebenfalls (3—4 Stunden bei kleineren, 6 Stunden bei höheren Drucken).

Da nun 1. die recht hohen Drucke bei $BaSO_4$ zu den schlechten Ausbeuten der Vorversuche in Widerspruch standen,

2. die bei den Vorversuchen beobachteten Schmelzen nicht wieder auftreten (die Pastillen waren ungeschmolzen, lediglich gesintert und verfestigt),

3. solche Schmelzen die Annahme monovarianter Gleichgewichte nicht zugelassen hätten,

versuchten wir uns einen Einblick in die Vorgänge durch Aufnahme des zeitlichen Verlaufes der SO_2-Entwicklung zu verschaffen.

Die Versuche sind mit der früheren Apparatur gemacht worden. Zunächst wurde die Luft aus dem Apparat durch N_2 verdrängt, dann sein Strom auf eine konstante Geschwindigkeit von 30—31 Blasen/Minuten eingestellt und mit dem Erhitzen begonnen. Die n/10-Jodlösung wird durch den Trichter in Mengen von 0,20—2,0 ccm, je nach der Stärke der Gasentwicklung zugegeben und ihre Entfärbung mit der Stoppuhr verfolgt. Die Temperatur wurde zunächst auf einen konstanten Wert eingestellt, etwa 900°, 1000°, 1100°, 1200°, und erst als bei der betreffenden Temperatur keine Entfärbung mehr stattfand, gingen wir zur nächsten über, die wir abermals fest einstellten. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle.

Nr.	Reaktion	Einwage Mischung in g	entspricht SO_2 in g	Beginn in ° C	Bemerkungen
1 a	$ZnS + CaSO_4$	0,5844	0,2916	800	
1 b	„	0,1504	0,0762	840	
2 a	$ZnS + BaSO_4$	0,1960	0,0630	940	zu viel Jodlösg. vorgelegt
2 b	„	0,2400	0,0771	840	
3	$ZnS + SrSO_4$	0,2046	0,0809	820	

Es war von Interesse, die Wirkung eines unschmelzbaren, im allgemeinen passiven Zuschlags kennen zu lernen. Als solcher wurde Magnesit verwendet.

Nr.	Reaktion	Einwage Mischung in g	entspricht SO_2 in g	Beginn in ° C	Bemerkungen
4 a	ZnS + $BaSO_4$ + Magnesit	—	—	820	Reaktion nicht zu Ende geführt
4 b	„	0,3056	0,0982	(750)	
4 c	„	0,1904	0,0612	830	

Aus den Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Beginn liegt bei 800—840°, wie nach den Druckmessungen zu erwarten.

2. Der Verlauf ist streckenweise linear, wie es einem konstanten Drucke entspräche, am schärfsten bei $CaSO_4$ (Vers. 1a mit großer Einwage), am wenigsten scharf bei $BaSO_4$; $SrSO_4$ nimmt eine Zwischenstellung ein.

3. Der Verlauf der Kurven bei $BaSO_4$ und $SrSO_4$ erweckt den Eindruck, als ob sich bei konstanter Temperatur Hemmungen für die Gasentwicklung ausbilden, die bei einer Temperatursteigerung teilweise behoben werden könnten, etwa wie Schmelzen, die sich bei höheren Temperaturen entmischen. Ein Zuschlag begünstigt diese Erscheinung.

Zusammenfassend lassen sich die bisher erbrachten Ergebnisse dahin deuten, daß wir im Falle von $CaSO_4$ so ziemlich monovariante Gleichgewichte, bei $SrSO_4$ und $BaSO_4$, vorsichtig ausgedrückt, streckenweise konstanten Reaktionsdruck erreicht haben. Wir erhalten bei Vergleich der mit der Näherungsgleichung berechneten Wärmetönungen mit den calorimetrisch bestimmten und nach der Gleichung

$$ZnS + 3\,MeSO_4 = ZnO + 3\,MeO + 4\,SO_2$$

addierten Wärmetönungen folgende Zusammenstellung der Reaktionswärmen:

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$	
Aus Druckmessungen	223,3	227,2	227—231	226—233	Cal.
Calorimetrisch bestimmt	237,4		282,7	301,1	„

Während also die Abweichung der Werte für $CaSO_4$ in die Fehlergrenzen der Nernstschen Näherungsgleichung fällt, überschreiten sie die Abweichungen für $SrSO_4$ und $BaSO_4$ beträchtlich. Dies und die Tatsache, daß bei $CaSO_4$ zwei Kurven auftraten, lassen die Möglichkeit zu, daß die Reaktion in zwei

Stufen, deren Gleichung jeweils die Bedingung der Monovarianz erfüllen muß, verläuft. So wird die Übereinstimmung weniger unvollkommen, wenn man sich den Verlauf nach den Gleichungen

$$\text{I} \quad 4\,ZnS + 3\,MeSO_4 = 4\,ZnO + 3\,MeS + 4\,SO_2$$
$$\text{II} \quad 3(MeS + 3\,MeSO_4) = 3(4\,MeO + 4\,SO_2)$$

$$\text{statt nach III} \quad 4(ZnS + 3\,MeSO_4) = 4(ZnO + 3\,MeO + 4\,SO_2)$$

ablaufend denkt.

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$	
Gemess. Reaktionsw. . .	223,3	227,2	227—231	226—233	Cal.
Reaktionsw. nach Gl. I .	230,5	—	243,4	258,1	„
Reaktionsw. nach Gl. II .	—	240,1	295,7	315,5	„

Der Zusammenhang wird klarer, wenn man die „Siedepunkte" vergleicht, in denen der Teildruck des SO_2 gerade eine Atmosphäre beträgt.

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$
t ° C experimentell bestimmt .	1131°	1137°	ca. 1178° extrapol.	ca. 1205° extrapol.
t ° C ber. nach Gl. I	1155°	—	1224°	1315°
t ° C ber. nach Gl. II. . . .	—	1210°	1525°	1638°
t ° C ber. nach Gl. III . . .	1195°		1453°	1556°

Die Annahme, daß die zweite Kurve beim $CaSO_4$ einer Sulfid–Sulfat-Reaktion im System Ca–S–O entspricht, stände immerhin im Einklang mit den über diese Umsetzung bereits bekannten Tatsachen.

Vielleicht wird aber auch, womit die von a abweichende Versuchsreihe b eine andere Erklärung fände, durch Auflockerung der Partikeln und Gitter bei längerer Erhitzungsdauer die Rückabsorption des SO_2 wesentlich begünstigt, so daß kleinere Teildrucke auftreten könnten.

Ein einwandfreier Nachweis des Zwischenreaktionsverlaufes beim $BaSO_4$ durch quantitative Bestimmung des BaS im Rückstande gelang leider nicht, denn die Reaktionen des BaS sind in saurer durch ZnS, in alkalischer und neutraler Lösung durch schnellen Umsatz mit ZnO verdeckt. Auch kann Ba in neutraler oder alkalischer Lösung nicht von einem aus BaO unterschieden werden. Wir mußten uns mit einem qualitativen Hinweis begnügen. Das hellbraune Reaktionsprodukt einer im Magnesiaschiffchen im N_2-Strome erhitzten Mischung von $BaSO_4$

und ZnS gibt in neutraler Lösung, nach schnellem Umschütteln, Filtrieren und Zusatz von Bleiacetat einen starken Niederschlag von PbS.

Dieser Versuch stützt obige Annahme immerhin; die Reaktion im Vierstoffsystem liefe danach, wenn in erster Stufe das primäre Sulfid reduzierend gewirkt hat, auf eine Reaktion im Dreistoffsystem hinaus.

IV. Der Reaktionsverlauf

Die Resultate erlauben zweierlei Schlüsse:

1. Feststellung der Grenzen, in denen die gemischten Stoffe neben einer Gasphase bestimmter Zusammensetzung existenzfähig sind.

2. Feststellung der möglichen Stoffe, die in diesen Grenzen auftreten können.

Die Art dieser möglichen Stoffe ist durch den analytischen Befund des Ausgangsmaterials und ihre Wärmetönungen eingeschränkt, ihre Anzahl durch die Phasenregel gegeben. Es ist also ein gewisser Spielraum frei, um diese Körper nach chemischen Gesichtspunkten zu wählen.

Bei den bisher betrachteten Vorgängen bildeten sich aus den festen Stoffen „*A*“ die festen Stoffe „*B*“ neben einem Dampf. Dieser Vorgang würde bei einer Molekülart „*A*“ als Zerfall bezeichnet werden. Formal können wir ihn hier ebenfalls als Zerfall ansprechen. Bei Zerfall eines Stoffs „*A*“ spielen sich im allgemeinen zwei Vorgänge ab. Der erste, im Kristall, besteht in der Ablösung einer enger zusammengehörigen Gruppe aus dem Kristallgebäude in den Dampfraum, der zweite in einer möglichen Umwandlung im Gaszustand. $ZnSO_4$ z. B. gibt SO_3 ab, was sich als Gas mit den Zerfallsprodukten SO_2 und O_2 ins Gleichgewicht setzt. Bei jedem einfachen Zerfall dürfen wir annehmen, daß die entstehende Gruppe im Gitter vorgebildet war.

Setzen sich mehrere feste Stoffe zu einer oder mehreren Arten von Gasmolekeln um, so bestehen wieder die beiden Möglichkeiten. Entweder zerfallen die einzelnen Stoffe für sich, und die endgültige Reaktion zu den analytisch festgestellten Molekeln erfolgt im Gaszustand, oder die Stoffe

reagieren in festem Zustande oder in einer Schmelze gelöst miteinander und bilden ein Zwischenprodukt, das diese Molekel als Baustein im Gitter enthält.

Setzt sich z. B. Zinkblende bei 400—500° mit $ZnSO_4$ um, so ist nicht anzunehmen, daß der Vorgang über die Gasphase verläuft. Zinkblende sublimiert unzersetzt bei 1170° und $ZnSO_4$ zerfällt erst merklich bei etwa 700°. Ähnlich ist es bei $CaS + 3\,CaSO_4$, der Vorgang wird für alle diese Umsetzungen nicht im Dampfraum erfolgen. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit offen.

Als Zwischenprodukt, das SO_2 vorgebildet enthält, kommt wohl nur Sulfit in Betracht. Man kann also das Gleichgewicht auch so betrachten, als ob sich aus Sulfid und Sulfat Sulfit bildet, das mit seinen Zerfallsprodukten Oxyd und SO_2 im Gleichgewicht steht.

Stellt man das Verhalten bei höheren Temperaturen der in der Literatur (30) erwähnten Metallsulfite zusammen, so lassen sie sich je nach den gebildeten Zerfallsprodukten in drei Gruppen einteilen:

1. K_2SO_3, Na_2SO_3, Li_2SO_3 zerfallen in Sulfid und Sulfat und entwickeln, soweit sie bei höheren Temperaturen Schmelzen bilden, etwas SO_2.

2. Ca-, Ba-, Sr-, Zn-, Cd-, Pb-, Mn-Sulfit geben beim Erhitzen unter Luftabschluß SO_2 ab; im Rückstand hinterbleibt Sulfid, Sulfat und Oxyd.

3. Ag_2SO_3 und Hg_2SO_3 geben SO_2, Metall und Sulfat.

Daraus kann man folgendes schließen:

1. Bei höheren Temperaturen verhalten sich die Sulfite der Gruppe 2 so, als ob sie zu zwei Gleichgewichten führten, die durch Sulfid–Sulfat-Reaktion verknüpft sind.

2. Bei den Sulfiden der Gruppe 3 geht vermutlich primär gebildetes Oxyd wie bei den Röstreaktionen die Reaktion $2\,MO + MS = 3\,M + SO_2$ ein.

3. Die Sulfite der Gruppe 1 geben ebenfalls die Sulfid–Sulfat-Reaktion, deren Verlauf jedoch von dem der Gruppe 2 verschieden ist, indem sie schwerer und mit schlechterer Ausbeute geht und an die Existenz von Schmelzen gebunden zu sein scheint.

Fr. Förster und Kübel kommen (a. a. O. S. 280) zu dem Schluß, daß „der Zerfallsvorgang des Sulfits (von Ca und Na) in Sulfat und Sulfid ... zu dem Gleichgewichte $4M_2^{I}SO_3 = 3M_2SO_4 + M_2S$ führt.... Dieses Gleichgewicht liegt nachweislich bis gegen 900° sehr weit rechtsseitig, muß aber immer noch kleine Mengen Sulfit enthalten, so daß es, wenn die Temperatur in das Dissoziationsgebiet des Sulfits gelangt, durch dessen Dissoziation nach $M_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 + M_2O$ stark gestört und dadurch wieder linksseitig verschoben werden kann, bis zum vollständigen Verschwinden der anfänglichen Zerfallsprodukte."

Die Verff. führen weiterhin aus, daß Annahme eines Gleichgewichts nur statthaft ist, wenn die Reaktionsprodukte geschmolzen, oder zum mindesten in den Zustand fester Lösungen getreten sind. Für Na–S–O ist es der Fall — das Reaktionsgut war bei 800° geschmolzen. Die Sinterung von Ca—S—O soll nun auf solche feste Lösungen deuten und kann das natürlich auch. Dagegen lassen sich aber mancherlei Gründe anführen:

1. Bei der Reaktion $ZnS + ZnSO_4$ liegen die Schmelzpunkte, Umwandlungspunkte und Zersetzungstemperaturen so hoch, daß man deshalb keine Schmelzen erwartet.

2. Dasselbe trifft auch für $CaS + CaSO_4$ zu. Frittung der Masse kann durch die starke Volumabnahme vorgetäuscht werden, die durch die Gasentwicklung hervorgerufen wird. Die Verfestigung, die z. B. an den reagierten Pastillen zu beobachten war, braucht natürlich auch nicht auf feste Lösungen zu deuten. Es genügt dazu Platzwechsel anzunehmen [vgl. Jander (31) S. 75].

3. Die Gleichgewichte sind wohl monovariant. Träten Schmelzen oder feste Lösungen auf, so wäre das nicht der Fall.

Diese Gründe machen die Existenz von Gleichgewichten zwischen den festen Phasen zweifelhaft. Bei höheren Temperaturen kann trotzdem aus Sulfid und Sulfat Sulfit entstehen. Die beiden Teilvorgänge:

$$\text{I.} \quad [MS] + 3[MSO_4] = 4[MSO_3]$$
$$\text{II.} \quad 4[MSO_3] = 4[MO] + \{SO_2\}$$

verhalten sich verschieden. Vorgang II führt zu echten monovarianten Gleichgewichten; Vorgang I hingegen ist eine Um-

setzung dreier Kristallarten — Bildung einer neuen aus zwei vorhandenen, oder Zerfall ersterer in die beiden anderen. Glich Vorgang II einem Zerfall oder einer Verdampfung, und entsprach jeder Temperatur ein „Siededruck", so ist I einer Umwandlung ähnlich, und es hängt von den Umständen ab, ob wir eine monotrope oder enantiotrope Umwandlung haben, d. h. ob der Umwandlungspunkt zu beobachten ist oder nicht.

Für diese Reaktion ist von van't Hoff der Satz von der „Unverträglichkeit fester Systeme" ausgesprochen worden (32), demzufolge im Gleichgewicht nur dasjenige von den beiden Systemen vorhanden sein kann, das sich unter Wärmeentwicklung bildet. Wird bei höheren Temperaturen das andere System beständig, so liegt dazwischen ein Gleichgewichtspunkt, bei dem beide Systeme stabil sind.

Nach Tammann (33) sind die Bedingungen des Gleichgewichts „... eine merkliche Abweichung der Summen der spezifischen Wärmen" (oder der Molekülwärmen von der Regel von Kopp) „der in Reaktion tretenden Stoffe von der der Reaktionsprodukte und eine kleine Reaktionswärme. Wenn die Reaktionswärme groß ist, so muß die Reaktion zu Ende verlaufen". Bei kleiner Reaktionswärme und abweichender spezifischer Wärme kann also eine ursprünglich exotherme Reaktion bei steigender Temperatur endotherm werden.

Könnte erwiesen werden, daß die Bedingungen dieser Umkehr für die Sulfid–Sulfat-Reaktion vorhanden sind, so ergäbe sich somit für die Existenzgebiete der beteiligten Stoffe folgendes:

Sulfit ist in festem Zustande (wie nachher gezeigt werden soll) bei Zimmertemperatur instabil gegenüber Sulfid und Sulfat und zerfällt in sie bei hinreichender Reaktionsgeschwindigkeit, also bei Temperatursteigerung: Bei noch höherer Temperatur kann es sich aber aus ihnen zurückbilden, um dann in Oxyd und SO_2 zu zerfallen. Die beobachtbare Umwandlungstemperatur braucht keine scharfe Grenze zu sein (Abhängigkeit von Korngröße, Keimbildung usw.).

Zur Prüfung dieser Möglichkeiten ist die Kenntnis der Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen erforderlich. Da die Bildungswärmen der Sulfite bis auf die der Alkalireihe,

die aus den erwähnten Gründen nicht herangezogen werden dürfen, unbekannt sind, versuchten wir sie zu bestimmen.

Zu den kalorimetrischen Versuchen wählten wir[1]) neben $BaSO_3$ das $CaSO_3.2H_2O$, worüber Messungen von F. R. Bichowsky (34) vorliegen. Er maß zur Bestimmung der freien Energie des Thiosulfations als Teilvorgang die Wärmetönung, die bei Auflösung von Calciumsulfit in verdünnter HCl frei wird, und auch die spezifische Wärme des Sulfits bei Zimmertemperatur. Da, trotz der sehr genauen Bestimmung, infolge der komplizierten Umrechnung, namentlich infolge der Unsicherheit der vielen Lösungswärmen, die Bildungswärme des Sulfits aus den Elementen nicht hinreichend sicher ausfällt, war ein anderer Weg einzuschlagen. Dazu boten sich zwei Möglichkeiten:

1. Die Reaktionswärme $Na_2SO_3\,aq + CaCl_2\,aq = CaSO_3.2H_2O + 2NaCl\,aq$ zu bestimmen.

2. Die Oxydationswärme $CaSO_3.2H_2O + O \longrightarrow CaSO_4$ zu messen.

Da erstere, wie die Vorversuche zeigten, klein war und ebenfalls verwickelte Berechnung erfordert hätte, wurde die Reaktion $CaSO_3.2H_2O + H_2O_2\,aq = CaSO_4.2H_2O + H_2O$ gewählt. Dazu dienten als Ausgangsstoffe:

$CaSO_3.2H_2O$ a) aus $CaCl_2$-Lösung mit Na_2SO_3 gefälltes,

b) käufliches Präparat „Calciumsulfit rein" (Merck) wurde in kalter wäßriger, schwefliger Säure gelöst, daraus mit Alkohol gefällt und über H_2SO_4 getrocknet. Die Analyse ergab obige Zusammensetzung.

$BaSO_3$ aus $BaCl_2$-Lösung durch Na_2SO_3 gefällt. Im Trockenschrank bei 110° getrocknet. In verdünnter wäßriger schwefliger Säure wenig, in verdünnter HCl leicht, ohne Trübung löslich.

---

[1]) Die erste Fällung hatte häufig die Zusammensetzung $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$ und war zuweilen schwer oxydierbar. Die angeführten Werte sind ausschließlich mit Präparaten erhalten, die aus der alkoholisch-schwefligsauren Lösung langsam kristallisierten. Beim längeren (etwa $1^1/_2$—2 wöchigen) Stehen über H_2SO_4 verloren sie Wasser und gingen allmählich in $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$ über. Diese leichte Verwitterung kann die Differenz der Angaben von Röhrig (37) und Seubert und Elten (38) erklären.

Ein etwa 3 Liter fassender, mit Holz und Putzwolle abgedeckter isolierter Weinholdbecher (Fig. 8) mit etwa 1500 bis 2000 ccm Wasser enthielt ein langes, weites Reagenzglas als Reaktionsgefäß, oben durch einen doppelt gebohrten Korkstopfen verschlossen. Die Einwage, 2—4 g $CaSO_3.2H_2O$, wurde darin mit 110 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die eine Bohrung trug ein Glasrohr als Achse für einen rotierenden Rührer, dessen ruhiger Gang durch ein weiter oben angebrachtes Glasrohr gesichert war, die andere ein langes schmales Reagenzrohr mit 10 ccm frischem (Perhydrol Merck) 30 prozent. H_2O_2. Darin stand eine lange Nadel aus V_2A-Stahl an Hartgummigriff zum Durchstoßen.

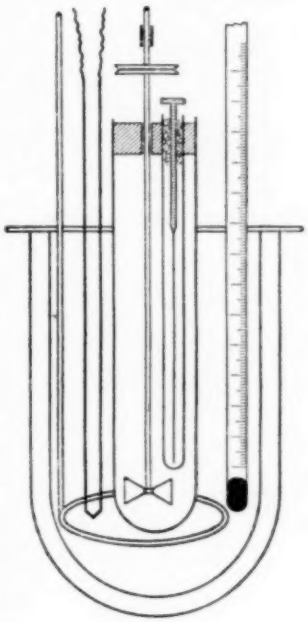


Fig. 8

Das Vakuumgefäß enthielt einen zweiten auf- und absteigenden Rührer, ein in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Beckmannthermometer, das etwa $^1/_{500}{}^0$ mit bloßem Auge sicher abzulesen erlaubte, ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes gewöhnliches Thermometer und einen Eichkörper aus Pt-Draht mit etwa 11 Ohm Widerstand. Zur Bestimmung des Wasserwertes wurde vor jedem Versuch Akkumulatorenstrom 15 Minuten lang durch den Eichdraht geschickt. Sein Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient für den betreffenden Skalenbereich des Beckmanns waren vorher mit Brückenschaltung gemessen und in einer Eichkurve aufgezeichnet worden. Die Stromstärke wurde mit Helmholtzschem Universalgalvanometer mit Shunt gemessen, die Zeit mit Stoppuhr bestimmt. Um die geringen Schwankungen der Leistung auszugleichen, wurde sie von Minute zu Minute abgelesen und dann gemittelt. Spannungsmessung mittels Lindeckschaltung diente zur Kontrolle. Die Klemmenspannung wurde an einen Rheostat mit 10000 Ohm Widerstand gelegt, daraus die erforderliche Spannung (etwa 30 Millivolt) abgegriffen. Die Strommessungen waren jedoch genauer und dienten ausschließlich zur Berechnung. Die Hauptperiode der Messung nach dem Durchstoßen des Reagenzglasbodens dauerte etwa

10 Minuten. 10 Messungen, wo die Auflösung erheblich langsamer ging und mit unsicherer und verwaschener Nachperiode, wurden fortgelassen, desgleichen fünf weitere Messungen, weil ihre Eichung infolge eines Kontaktfehlers falsch war; ebenso drei Messungen, weil die Präparate einen Teil ihres Kristallwassers verloren hatten, undefinierte Zusammensetzung und infolgedessen höhere Wärmetönung zeigten. Die verbleibenden Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt.

Einwage g	Wasserwert cal/Grad	Mittel cal/Grad	Mittlere Temp. des Versuchs	Wärmetönung Cal.
3,2994	1641,2		19,3	80,86
	1641,5			
	1618,2	1632,7		
	1637,3			
3,0476	1625,4		18,1	81,60
3,7192	1830,3	—	17,8	82,08
3,4956	1791,1	—	18,8	81,30
3,2264	1787,5	—	18,6	81,65
3,4314	2138,0	—	17,6	79,72
3,2776	2096,4	—	18,0	80,04
2,5616	2105,5	—	17,8	82,87
			Mittel:	81,3 Cal.

Mittlerer Fehler des Mittelwertes $F_m = \pm 0{,}4$ Cal.

Der absolute Fehler ist größer und kann über 1 Cal. betragen.

Der gefundene Wert ist eher zu klein als zu groß. Daraus läßt sich die Bildungswärme von $CaSO_3.2H_2O$ aus $[S_{rh.}] + [Ca] + {}^3/_2(O_2) + 2H_2O$ berechnen:

$$[CaSO_3.2H_2O] + H_2O_2\,aq - H_2O\,fl. - [CaSO_4.2H_2O] + Q = 0$$
$$X - 23{,}06 - 342{,}49 + 81{,}3 = 0$$
$$X = 284{,}3\ \text{Cal.}$$

Zum Vergleich seien die Werte von Bichowsky angeführt.

0,06382 Mol. $CaSO_3.2H_2O$ in 290,1 g H_2O geben beim Zugeben von 64 g HCl 1 : 1 (?) 212,5 Cal.

In 64 g HCl 1 : 1 sind nun mindestens 11,4 g HCl enthalten. Beim Verdünnen 11,4 g (0,3136 Mol.) in 2,92 Mol H_2O auf 19,02 Mol H_2O werden 331,6 cal. frei; also ist die Auflösung des Sulfits endotherm mit 119,1 cal., oder, auf 1 Mol be-

zogen, 1,866 Cal. Dann ist die Bildungswärme des Sulfits aus $[Ca] + [S_{rh.}] + {}^3/_2(O_2) + 2H_2O$ nach der Gleichung:

$$[CaSO_3 . 2H_2O] + 2HCl - 1{,}866 = CaCl_2\,aq + SO_2\,aq + H_2O + 2H_2O$$
$$X + 2 \times 39{,}31 - 1{,}87 = 191{,}0 + 17{,}41 + 69{,}39 + 7{,}7 + 68{,}38$$
$$X = 277{,}1 \text{ Cal.}$$

Da die nicht angegebene Menge HCl bei der Berechnung sicher zu klein angenommen wurde und 100 cal. Fehler bei der Verdünnungswärme etwa 1,6 Cal. im Endresultat ausmachen, wird der richtige Wert größer sein. Die Messungen von Bichowsky ergeben also

$$\text{Bildungswärme} > 277 \text{ Cal.}$$

Versuche, auf gleiche Weise die Oxydationswärme von Bariumsulfit zu bestimmen, mißlangen. Die Reaktion ging bei allen Präparaten sehr langsam vor sich. Erst als der Perhydrollösung 2 ccm konz. HCl zugesetzt wurden, reichte die Geschwindigkeit für Messungen aus, obwohl die Nachperiode immer noch ungenau blieb. Die Ergebnisse sollen angeführt werden, um bei späteren Messungen eventuell als Maßstab zu dienen, obwohl sie sicherlich zu klein sind.

Einwage g	Wasserwert cal/Grad	Wärmetönung Cal.	Zurückgewogen $BaSO_4$ in %
4,5952	1972	61,20	—
5,0975	1955	71,57	98,86
5,0713	1976	68,74	98,78
5,3196	1978	68,53	—

Mit der Bildungswärme des Calciumsulfits läßt sich die thermodynamische Möglichkeit einer Bildung von Sulfit als Zwischenprodukt im System Ca—S—O behandeln. Die Wärmetönung der Reaktion $CaS + 3CaSO_4 = 4CaSO_3$ beträgt

$$112{,}81 + 3 \cdot 337{,}75 = 4 \cdot (284{,}3 - \text{Hydratationswärme}).$$

Diese Hydratationswärme schwankt für anorganische Verbindungen mit 2 Molekeln Kristallwasser in den weitaus meisten Fällen zwischen 4 und 7 Cal.[1]) Dann beträgt die Wärmetönung genannter Reaktion — 4 Cal. bis — 16 Cal., erfüllt infolgedessen die Forderung einer kleinen Reaktionswärme.

[1]) Vgl. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen S. 25.

Für die Molarwärmen der in Frage kommenden Körper erhält man nachstehende Tabelle, wobei die mit berechnet bezeichneten Werte nach dem Neumann-Koppschen Gesetz aus den Atomwärmen zusammengesetzt sind. Für letztere sind die Werte [1]) O = 4,0, H = 2,3, S = 5,4, Ca = 6,4 eingesetzt. Die mit beobachtet bezeichneten Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1257, entnommen.

Stoff	Molekularwärme berechnet	Molekularwärme beobachtet	Beobachter
$CaSO_3.2H_2O$ . . .	41,1	42,7	Bichowsky
$CaSO_4.2H_2O$ . . .	45,1	44,6	Kopp
	—	43,7	Weber
$CaSO_4$	27,9	23,86	Lindner
	—	25,97	„
	—	24,53	R. Weber
CaS	11,8	—	—

Die Forderung starker Abweichung der Molwärme vom theoretischen Wert ist ebenfalls erfüllt. Zur Veranschaulichung des Befundes rechnen wir die beiden Wasserstoffmoleküle im Calciumsulfit mit dem theoretischen Wert der Atomwärme ab. Der Umwandlungspunkt für eine Additionsreaktion ist nach Tammann (33 b) (Gleichung 3 S. 91) durch die Beziehung:

$$m E_A + n E_B - E_D - (m \eta_A + n \eta_B - \eta_D) T = 0,$$

wo A und B die reagierenden, D der gebildete Stoff, E der molare Energieinhalt, η die molare Entropie ist, gegeben: Für rohe Näherung dürfen wir E durch die Wärmetönung Q und $(m \eta_A + n \eta_B - \eta_D) T$ durch

$$\left(\frac{m C_A}{T} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{n C_B}{T} \cdot (T_2 - T_1) - \frac{C_D}{T} \cdot (T_2 - T_1)\right) \cdot T$$

ersetzen. Dann ist

$$m Q_A + n Q_B - Q_D - (m C_A + n C_B - C_D) \cdot (T_2 - T_1) = 0;$$

[1]) Nernst, Lehrb. d. theoret. Chemie, XV. Aufl., S. 180 (1926).

setzt man die oben erhaltenen Zahlen ein, so folgt:

$$-(4000 \text{ bis } 16000 \text{ cal.}) - (86{,}14 - 102{,}0 - 15{,}86)(T_2 - T_1) = 0.$$

Folglich genügt selbst im höchsten Falle einer Wärmetönung von rund 16 Cal. 1000° Temperaturdifferenz, um die Umwandlung herbeizuführen.

Hiermit ist für das Dreistoffsystem Ca—S—O bewiesen, daß Sulfitbildung auch in festen Phasen stattfinden kann. Im Vierstoffsystem können, abgesehen von thermodynamisch möglichen Reaktionsverläufen, auch Grenzflächenerscheinungen stattfinden, die zur Ausbildung verschiedener Phasen, auch Sulfit, nach $CaSO_4 + ZnS \rightarrow CaSO_3 + ZnO$ führen könnten.

Es ist möglich, daß sämtliche Sulfite der Gruppe 2 (vgl. oben S. 171) ebenfalls dieselbe Erscheinung zeigen. Für die Sulfite der Gruppe 1 (Alkalien) wird es wohl nicht allgemein der Fall sein. Von den Wärmetönungen der Reaktionen

$$K_2S + 3K_2SO_4 = 4K_2SO_3 - 16{,}3 \text{ Cal.}$$
$$Na_2S + 3Na_2SO_4 = 4Na_2SO_3 - 26{,}8 \text{ „}$$

könnte man erstere allenfalls hinzuzählen, die zweite jedoch nicht mehr. Da sich diese Stoffe auch bezüglich der Sulfid–Sulfat-Reaktion abweichend verhalten, ist anzunehmen, daß auch der Reaktionsmechanismus hier andere Formen annimmt, z. B. durch Ausbildung von Gleichgewichten in den von Förster und Kübel angenommenen Schmelzen bewerkstelligt wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Die Reaktionsdrucke der monovarianten Umsetzung $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + 4SO_2$ sind statisch-manometrisch gemessen worden. Der SO_2-Teildruck beträgt 1 Atm bei 488°. Auf den Messungen fußend werden phasentheoretische Betrachtungen über den Röstvorgang von ZnS gegeben.

II. Der Beginn der Umsetzungen von ZnS mit $CaSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ liegt bei 800—850°. Die erste Umsetzung ergibt monovariante Gleichgewichte mit den Siedepunkten 1130° und 1137°, die letzteren ergeben je eine Druck-Temperatur-Kurve mit den Siedepunkten etwa 1178 und 1205°. Es wird gezeigt, daß der Verlauf stufenweise nach den Gleichungen:

$$4\,ZnS + 3\,MeSO_4 = 4\,ZnO + 3\,MeS + 4\,SO_2$$
$$3(MeS + 3\,MeSO_4) = 3(4\,MeO + 4\,SO_2)$$

stattfinden kann.

III. Die Wärmetönung der Reaktion $CaSO_3.2H_2O + H_2O_{2\,aq} = CaSO_4.2H_2O + H_2O$ ist zu 81,3 Cal. calorimetrisch bestimmt worden. Daraus ergibt sich für $CaSO_3.2H_2O$ eine Bildungswärme aus $[Ca] + [S_{rh}] + {}^3/_2\{O_2\} + 2H_2O$ von 284,3 Cal.

IV. Es wird gezeigt, daß eine Umsetzung von Sulfid und Sulfat zu Oxyd und SO_2 über eine Sulfitzwischenstufe gehen kann. Hierzu ist die Annahme von Gleichgewichten, die an Schmelzerscheinungen gebunden sein müssen, nicht notwendig. Die Reaktion kann an den festen Phasen verlaufen, wie auf Grund der unter III. angeführten Bildungswärme abgeleitet werden kann.

Literaturverzeichnis

1. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle 1909, letzter Vortrag.
2. Haubach, Dissertation Heidelberg 1924.
3. Neumann, Z. f. angew. Chem. 1926, S. 1537.
4. G. Marchal, Journ. de Chimie Physique 1926, S. 38.
5. Förster u. Kübel, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **149**, 261 (1924).
6a. Jacobs, Chem. Centralbl. **1902**, I, 971.
6b. Jacobs u. Bradley, D.R.P. 111667 (1898); Chem. Zentralbl. **1900**, II, 606.
7. Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1411; daselbst Literaturangabe.
8. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **148**, 351 (1925) (Theoretische Abhandlung).
9. Reinders, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **93**, 213 (1915).
10. Jänecke, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 289 (1926).
11. Jänecke, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **155**, 291 (1926).
12. E. A. Parnell, D.R.P. 1351 (1887), wiedergegeben in Bräuer-D'Ans, Fortschritte in der anorg.-chem. Industrie I, erster Teil, S. 714 (1921).
13. Peters „Zink" in Muspratt Chemie **9**, 942 (1921).
14. L. Wöhler, Martin u. Schmidt, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **127**, 49 (1923).
15. Apparaturangabe: J. A. Hedvall, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **135**, 135 (1924).
16. Apparaturangabe: L. Andrussow, Z. f. physik. Chem. **125**, 273 (1925).

17. G. Marchal, Compt. rend. **177**, 1300 (1924); Journ. Chim. Phys. 1925, S. 424.
18. Wöhler, Plüddemann u. Wöhler, Ber. **41**, 703 (1908).
19. Bodenstein u. Pohl, Z. f. Elektrochem. **11**, 373 (1905).
20. W. Biltz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **59**, 273 (1908).
21. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., „Zink" S. N. **32**, 128 (1924).
22. Ebenda S. 131.
23. Ebenda S. 193, daselbst Literaturangaben.
24. Ebenda S. 240.
25. Schulze, D.R.P. 177613 (1906).
26. Schütz, Metallurgie 1911 (8. Jahrg.) S. 228.
27. Trautz, D.R.P. 377409 (1919).
28. Biltz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **150**, 1 (1925).
29. Hammick, Journ. Chem. Soc. **111**, 379 (1917).
30. Gmelin-Krauts Handbuch entnommen.
31. Jander, Z. f. angew. Chem. **41**, 73 (1928), daselbst Literaturangabe.
32. van't Hoff, Z. f. physik. Chem. **1**, 165 (1887).
33a. Tammann, Z. f. angew. Chem. 1926, S. 869.
33b. Tammann, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **149**, 21 (1925).
34. F. R. Bichowsky, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, II, 2225 (1925).
35. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1906.
36. Röhrig, dies. Journ. [2] **37**, 230 (1888).
37. Seubert u. Elten. Z. f. anorg. Chem. **4**, 57 (1893).

Heidelberg, Juli 1928.

Über räumliche Modelle der aromatischen Körper und Deutung von Isomerien

Von **S. Haeckel** (Mannheim)

Mit 12 Figuren und 23 Bildern

(Eingegangen am 2. November 1928 [1])

Es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, vom Benzol eine räumliche Anschauung zu geben.[2]) Jedoch entspricht kein Modell den Anforderungen, die nach den röntgenographischen Messungen gestellt werden müssen.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie man vom tetraedrischen C-Atom ausgehend nach einem einheitlichen Prinzip der Anordnung zu Modellen des Benzols, Naphthalins usw. gelangen kann, welche mit den röntgenographischen Befunden befriedigend übereinstimmen und eine Anschauung vom Bau der aromatischen Verbindungen geben.

Ein tetraedrisches C-Atom möge durch eine Kugel veranschaulicht werden, mit 4 tetraedrisch gerichteten Stäbchen, welche einen Winkel von 109° 28′ 16″ einschließen. In der bekannten Weise sei dann eine einfache Bindung gegeben, wenn die Valenzlinie eines C-Atoms der Valenzlinie eines anderen C-Atoms geradlinig entgegenläuft. Dann sind die beiden C-Atome durch eine einfache oder direkte Bindung verknüpft (z. B. im Hexahydrobenzol, Bild 1 und Fig. 1) und befinden sich in Äthanstellung zueinander. An einer Doppelbindung ist jedes Atom mit 2 Valenzen beteiligt. Die Valenzlinien bilden ein Kräfteparallelogramm; dessen Diagonale ist die Resultante, und verbindet die beiden C-Atome, welche sich in Äthylenstellung (Bild 2) zueinander befinden.

---

[1]) Infolge einer Fehlleitung, an der weder die Herren Verfasser, noch ich Schuld haben, wird diese Arbeit erst jetzt abgedruckt. B. Rassow.

[2]) Sachse, Ber. **21**, 2530 (1880); Z. f. physik. Chem. **11**, 24 (1893); Pauly, dies. Journ. [2] **98**, 122 (1918); Loewen, Z. f. Elektrochem. **34**, 760 (1928).

Im Gegensatz zu einer einfachen, direkten Bindung zweier C-Atome durch eine Valenzlinie verknüpfen die Valenzlinien bei einer Doppelbindung 2 C-Atome indirekt.

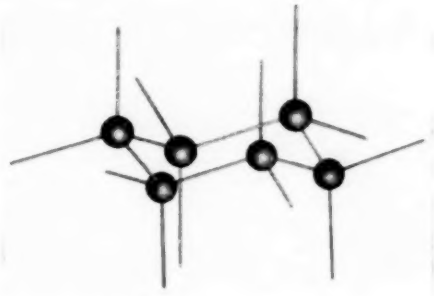


Bild 1. Hexahydrobenzol

Fig. 1. Hexahydrobenzol

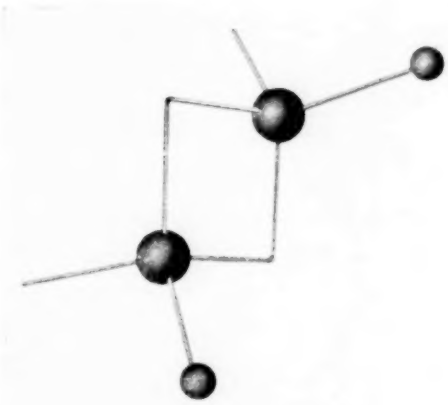


Bild 2. Äthylengruppe

Der Begriff Doppelbindung wird im folgenden oft im weiteren Sinne gebraucht und möge dann als „indirekte Bindung" bezeichnet werden.

Ein Modell des Benzols (Bild 3) erhält man, wenn man 6 C-Atome ringförmig, jedes zu seinem Nachbarn in Äthylenstellung, anordnet. Dann liegen die 6 C-Atome abwechselnd in zwei zueinander parallelen Ebenen. Die 6 Bindungen im

Benzolring sind durch sechs gleichartige Kräfteparallelogramme dargestellt. Der Bau gleicht im Prinzip dem Modell von Sachse[1]), bei welchem 6 Tetraeder auf dem Sechsflächengürtel eines Oktaeders angeordnet sind. Jedes C-Atom bindet mit einer Valenz ein H-Atom und mit den drei anderen Valenzen

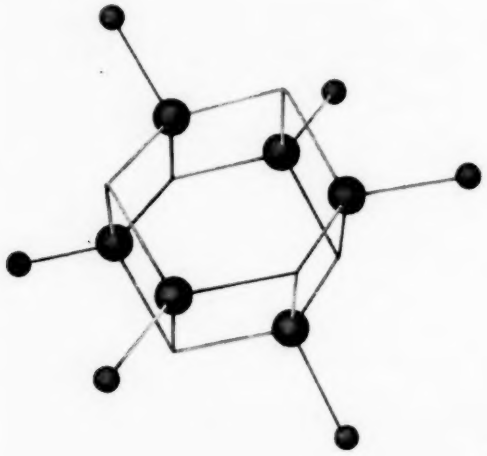


Bild 3. Benzol, hoch

zwei Nachbarn. Nehmen wir an, daß die Valenzen einander energetisch gleich sind, so bindet im Benzolring jedes C-Atom seinen Nachbarn rechnerisch mit $1^1/_2$ Valenz. Dementsprechend ist bei einem C-Atom die zur Ringebene senkrechte Valenz an jedem der beiden Kräfteparallelogramme zur Hälfte beteiligt. Die Parallelogramme dürfen nur halb so hoch sein wie im Bild 3. Das Modell erhält durch diese Berichtigung eine flache Form (Bild 4). Die Seiten eines Parallelogrammes verhalten sich wie $1 : {}^1/_2$ und schließen einen Winkel von $109^0\,28'\,16''$ ein (Fig. 2).

Die Valenzlinien haben keine physikalische, sondern nur eine geometrische Bedeutung und bestimmen die Lage der Atome im Raum. Verfolgt man den Lauf der Valenzlinien, so bemerkt man, daß eine Valenzlinie sich stets mit zwei anderen schneidet, die entweder von den beiden o-C-Atomen oder von einem o- und einem m-C-Atom herrühren. Das

[1]) a. a. O.

Modell veranschaulicht also mit den Valenzlinien außer o-Bindungen auch m-Bindungen. Es besteht eine eigenartige Verkettung der Atome, die anscheinend zum Wesen der aroma-

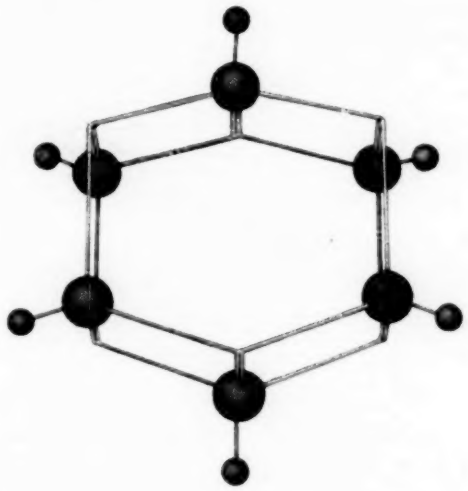


Bild 4.[1]) Benzol, flach

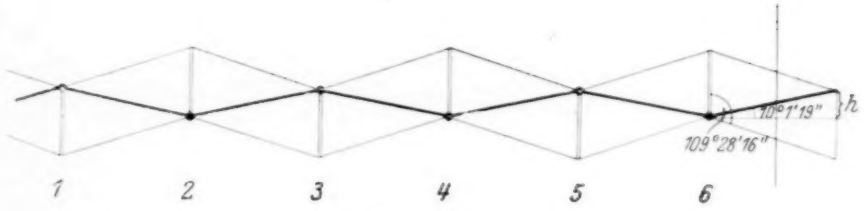


Fig. 2. Benzol

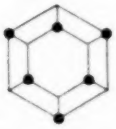


Fig. 3. Benzol, Valenzlinienformel

tischen Bindung gehört. Sie läßt sich auch in der Valenzlinienformel (Fig. 3) ausdrücken.

[1]) Der kleine Abstand zwischen den H- und C-Atomen soll andeuten, daß die H-Atome in den Bereich der Elektronenhülle der C-Atome einbezogen sind. In einigen Ausnahmefällen ist der Deutlichkeit wegen H in großer Entfernung gezeichnet.

Verbrennungswärme des Benzols

Wenn die Bindungen des Benzolringes durch den Ausgleich von je $1^1/_2$ Valenzen zustande kommen, so kann man rechnerisch von $1^1/_2$ fachen Bindungen sprechen. Das Benzolmodell zeigt sechs $1^1/_2$ fache Bindungen, zusammengezählt 9 Bindungen. Für neun einfache Bindungen berechnet sich die Verbrennungswärme zu 795,19 Cal, für Benzol mit drei doppelten Bindungen zu 841,585 Cal. Die direkte Messung ergab 787,5 Cal.[1]) Diesem Wert kommt der für neun einfache Bindungen berechnete und aus dem Modell ableitbare Wert merkwürdig nahe. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß auch zur Trennung der m-Bindungen Energie verbraucht wird, die bei der berechneten Verbrennungswärme noch abzuziehen wäre und die Werte einander wohl noch näher bringen würde. Nernst erblickt in der Beziehung der erwähnten Zahlen einen Beweis für den hohen Sättigungsgrad, der im Benzol vorliegt. Das Modell ermöglicht die Ableitung des Wertes für die Verbrennungswärme mit einer auffallenden Annäherung.

Resultantenformel und Sechseckformel

Die Valenzlinien verbinden die C-Atome im Benzolring nur indirekt. Die direkten Verbindungslinien sind die Resultanten.

Zwei o-C-Atome sind miteinander verbunden durch die Resultante von je 2 Valenzlinien. Zwei p-C-Atome stehen in einem Zusammenhang durch die Resultante je dreier Valenzlinien, zwei m-C-Atome durch die Resultante je einer Valenzlinie. Fig. 4 drückt diese Beziehungen aus. Sie zeigt, daß

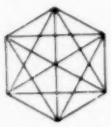


Fig. 4. Benzol, Resultantenformel

im Benzolring jedes C-Atom zu den fünf anderen in einer bestimmten Beziehung steht.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie 11.—15. Aufl. 1926, S. 377 u. 379.

Die Formel erinnert an die Gedanken, die der Diagonalformel von Claus und der zentrischen Formel von Baeyer zugrunde liegen.

Das gebräuchliche Seckseckschema für das Benzol erscheint als die Projektion der Raumformel auf die Ebene. Die Lage der 6 C-Atome abwechselnd in zwei parallelen Ebenen

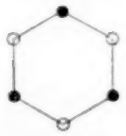


Fig. 5. Benzol, Sechseckformel

kann durch verschiedene Betonung in der Formel (Fig. 5) zum Ausdruck gebracht werden.

Substitutionsprodukte

Das Modell läßt nur ein Monoderivat zu und die drei Bi-Derivate. Die Verwandtschaft zwischen den o- und p- im Gegensatz zu den m-Derivaten wird in der Raumformel deutlicher als in der geschriebenen Formel. In den m-Derivaten sind zwei C-Atome des Ringes belastet, welche nur einer von beiden parallelen Ringebenen angehören, während in den o- und p-Derivaten die belasteten C-Atome auf die beiden parallelen Ringebenen verteilt sind.

Alle o-Derivate sind nach diesem Benzolmodell in zwei enantiomorphen Formen möglich. Wenn keine Enantiomorphie beobachtet worden ist, so kann dies in der Flachheit der Ringe begründet sein, welche der Lage der Atome in einer Ebene sehr nahe kommt.

Ist dagegen der Bau eines Benzolabkömmlings mehr räumlich ausgedehnt, so wird, wie Schlenk beim 2,3-Diphenylindon gezeigt hat, auch die optische Aktivität bemerkbar.[1]) Hier kann der Fünfring linkswendig oder rechtswendig am Benzolring angebaut sein, wie durch Fig. 6 schematisch ausgedrückt ist.

Die Formeln der hydrierten Benzole lassen sich aus der Raumformel des Benzols in einfacher Weise ableiten.

[1]) Schlenck, Ann. Chem. **463**, 127 (1928).

Hexahydrobenzol (Bild 1, Fig. 1) entsteht, wenn wir im Benzol 3 Atome der einen Ebene senkrecht verschoben denken bis zur einfachen Bindung durch Valenzlinien mit den 3 Atomen der

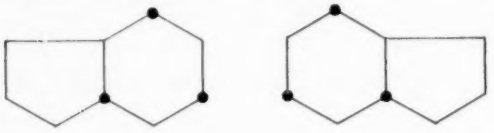


Fig. 6. Enantiomorphie bei Diphenylindon

anderen Ebene. Dabei werden die erwähnten m-Bindungen getrennt.

Die Hydrierung des Benzols zu Dihydrobenzol kann in 1,4- oder in 1,2-Stellung erfolgen. Die Formel des p-Dihydrobenzols, Bild 5, hat gewöhnliche „olefinische" Doppelbindungen, in denen sich je 2 Valenzen eines C-Atoms mit denen des Nachbarn ausgleichen. In der Raumformel des o-Dihydrobenzols (Bild 6) dagegen ist scheinbar noch der halbe Benzol-

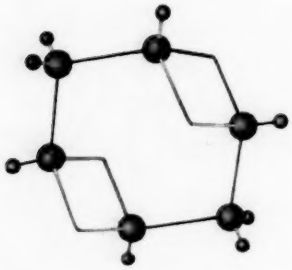


Bild 5. p-Dihydrobenzol

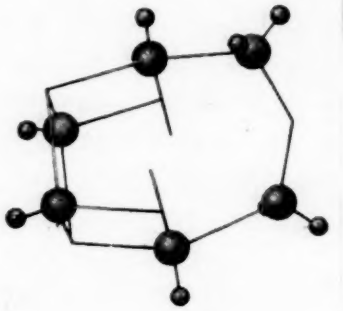


Bild 6. o-Dihydrobenzol

kern erhalten; in der anderen Hälfte des Ringes sind einfache Bindungen, bei denen die Valenzlinien geradlinig oder unter Winkeln einander entgegenlaufen.

Betrachten wir die Bindungsverhältnisse im aromatischen Teile des o-Dihydrobenzols (Fig. 7a), so bindet das C-Atom Nr. 2 ebenso wie Nr. 3 zwei Nachbarn mit zusammen 3 Valenzen, also jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Das C-Atom Nr. 1 verwendet zur Bindung seines Nachbarn Nr. 2 zwei Valenzen, ebenso das C-Atom Nr. 4 zur Bindung seines Nachbarn Nr. 3. In der Bindung 2—3 gleichen sich $1^1/_2$ Valenzen gegenseitig aus. Es

ist eine echte Benzolbindung, die einzige, die beim Übergang des Benzols in o-Dihydrobenzol übrig geblieben ist. In den Bindungen 1—2 und 3—4 ist dagegen ein Ausgleich unmöglich und es bleibt ein rechnerischer Valenzüberschuß von $2 - 1^1/_2 = {}^1/_2$ Valenz an den C-Atomen 1 und 4 übrig. Die Kette 1, 2, 3, 4 des o-Dihydrobenzols veranschaulicht ein System konjugierter Doppelbindungen im Sinne von Thiele[1] (Fig. 7 b). Zwei aktive Doppelbindungen nebst den Partial-

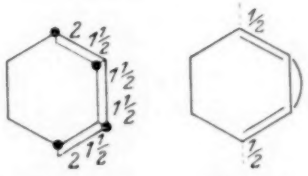


Fig. 7a Fig. 7b
o-Dihydrobenzol

valenzen an den Enden des Systems und eine „inaktive Doppelbindung" in der Mitte.

So stellen die Raumformeln konjugierte Doppelbindungen durch fortlaufend indirekte Bindungen der Atome, also durch aromatische Verkettung, dar (siehe

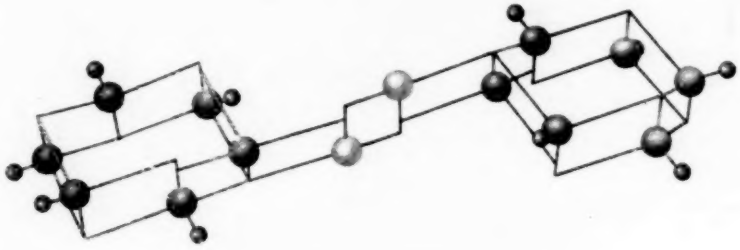


Bild. 7. Azobenzol

auch Azobenzol, Bild 7). Für den aromatischen Bau, die fortgesetzt indirekte Verknüpfung der Atome in Ringen und Kettten hat die Schreibweise der Formeln bisher keinen Ausdruck. Man könnte die Bindung, ähnlich wie es Thiele vorgeschlagen hat, mit $\frown$ andeuten, z. B. Butadien $H_2C \frown H \frown CH \frown CH_2$ (Bild 8).

[1]) Thiele, Ann. Chem. **306**, 87 (1899).

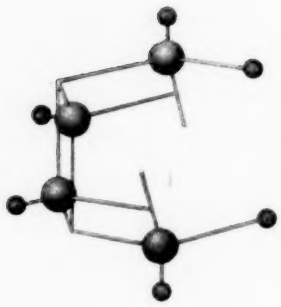


Bild 8. Butadien

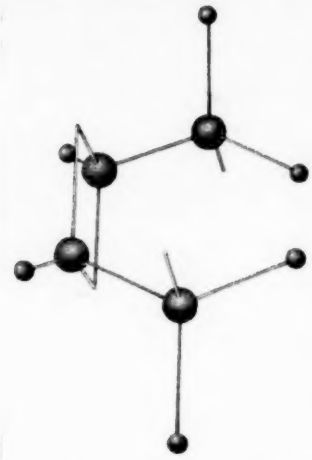


Bild 9. Buten

Naphthalin

Ein Modell des Naphthalins (Bild 10) entsteht, wenn eine Kette von 4 C-Atomen in Äthylenstellung (die Butadienkette) an den Benzolring angegliedert wird. Die Energieverhältnisse im Naphthalinring sind nicht so gleichartig wie im Benzol.

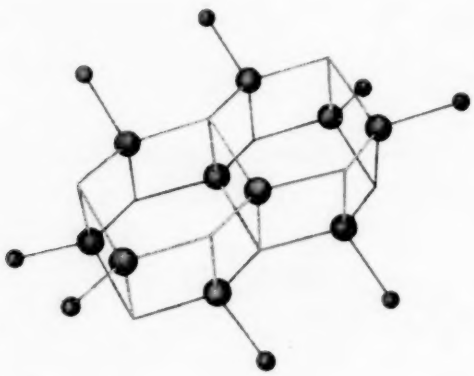


Bild 10. Naphthalin, hoch

Die Raumformel zeigt: Ein inneres C-Atom bindet drei Nachbarn mit 4 Valenzen, jeden mit $1^1/_3$ Valenz.

Ein äußeres C-Atom bindet zwei Nachbarn mit 3 Valenzen, jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Die Valenzen in den Bindungen zwischen

den inneren und den α-C-Atomen können sich nicht vollständig ausgleichen. Es bleibt vielmehr an den α-C-Atomen ein Valenzüberschuß, d. i. eine Partialvalenz im Sinne von Thiele, von etwa $^1/_6$ Valenz übrig und bewirkt die Additionsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Naphthalinkerns an den α-C-Atomen.

Dementsprechend ist das Modell zu berichtigen (Bild 11, Fig. 8).

Die im Modell senkrechte Valenz eines inneren C-Atoms ist an drei Kräfteparallelogrammen beteiligt, also an jedem

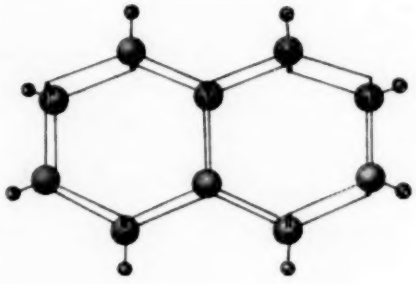


Bild 11. Naphthalin, flach

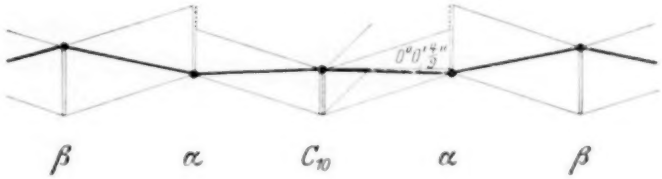


Fig. 8. Naphthalin

mit $^1/_3$ ihres Wertes. Die senkrechte Valenz eines α-C-Atomes ist an zwei Parallelogrammen beteiligt, mit ihrem halben Wert an einem äußeren, mit $^1/_3$ an einem inneren; $^1/_6$ Valenz ist an den Bindungen unbeteiligt und bleibt überschüssig.

Bei den inneren Bindungsparallelogrammen des Naphthalins verhalten sich die Seiten wie $1 : {}^1/_3$, bei den äußeren (den echten Benzolbindungen) wie $1 : {}^1/_2$. Daraus kann man berechnen, daß die Diagonale der Parallelogramme, die Verbindungslinie der C-Atome (welche auch als Ringlinie bezeichnet werden kann), bei den äußeren Bindungen in einem Winkel

von 10° 1′ 29″, bei den inneren Bindungen von 0° 0′ $^4/_9$″ gegen die Horizontale geneigt ist.

Bei den Valenzlinien des Hexahydrobenzols beträgt diese Neigung 109° 28′ 16″ − 90° = 19° 28′ 16″ (Fig. 1).

Die Ringlinie verläuft beim Benzol bedeutend flacher als beim Hexahydrobenzol und ist bei den inneren Bindungen des Naphthalinringes nur um den Bruchteil einer Sekunde geneigt gegen die Horizontale.

Die äußeren C-Atome 1—8 des Naphthalinmodells liegen in zwei parallelen Ebenen (Fig. 9) wie beim Benzol.

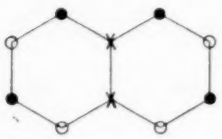


Fig. 9. Naphthalin

Die Lage der beiden inneren C-Atome weicht von der mittleren Ebene nur nahezu $^1/_2$ Sekunde ab.

Die Flachheit der Modelle des Benzols und Naphthalins entspricht dem röntgenographischen Befund.[1]) Danach zeigt der Benzolring eine deutliche Annäherung an die hexagonale Symmetrie. Dies spricht dafür, daß die Atome nicht in einer Ebene liegen, aber auch nicht sehr von der ebenen Lage abweichen.

Aus der bekannten Entfernung zweier C-Atome im Graphit und den Größenverhältnissen des Modells kann man die Höhe (h) des Benzolringes berechnen. Die Tangente des Neigungswinkels (Fig. 2) von 10° 1′ 29″ gibt das Verhältnis der Höhe des Benzolringes zur Projektion des Abstandes zweier C-Atome auf die Ebene (1,45 · Å.E.). Daraus folgt für die Höhe des Benzolringes, oder für den Abstand der beiden parallelen Ebenen, in denen die C-Atome liegen, der Wert von 0,25632 Å.E.

Anthracen

An die Raumformel des Naphthalins können weitere vier C-Atome mit indirekter Bindung angegliedert werden. Schließt die neue Kette in 1,2-Stellung an, so entsteht die Formel

[1]) W. H. u. L. W. Bragg, X rays and Crystal Structure 5. Aufl., S. 229; Mark, Ber. **57**, 1826 (1924); E. G. Cox, Nature **122**, 401 (1928).

des Phenanthrens, in 2,3-Stellung dagegen ein Modell des Anthracens (Bild 12). Nach diesen Grundsätzen der Anordnung der C-Atome ist nur je eine Form des Naphthalins und Anthracens möglich.

Wie beim Naphthalin lassen sich überschüssige Valenzbeträge von den unausgeglichenen Bindungen an den α-Atomen ableiten (Fig. 10). Während bei den α-C-Atomen je eine Bin-

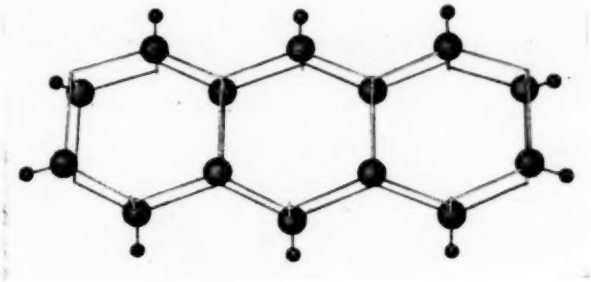


Bild 12. Anthracen

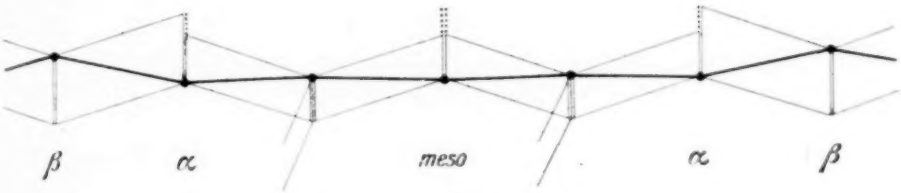


Fig. 10. Anthracen

dung unausgeglichen ist, sind bei den Meso-C-Atomen je zwei Bindungen nicht ausgeglichen. Daher werden die Valenzreste an den Mesoatomen doppelt so groß sein wie an den α-Atomen. Im Modell ist die senkrechte Valenz eines Meso-C-Atoms an zwei Kräfteparallelogrammen beteiligt. In jedem Parallelogramm wird aber der halbe Valenzwert vom inneren C-Atom her nur durch $^1/_3$ Valenz ausgeglichen; $^1/_6$ Valenz bleibt unausgeglichen im Überschuß.

Die $^1/_3$ Partialvalenzen begründen die auffallend große Reaktionsfähigkeit des Anthracens an den Meso-C-Atomen, z. B. den leichten Übergang in Dihydroanthracenderivate (Bild 13 und 14). Hierbei verschieben sich die beiden Meso-C-Atome senkrecht zur Ringebene bis zur einfachen Bindung mit den

beiden äußeren Kernen. Diese werden nun zu echten substituierten Benzolkernen, in denen sich die Valenzbeträge ausgleichen wie im Benzol. Die Beeinflussung der Energieverhält-

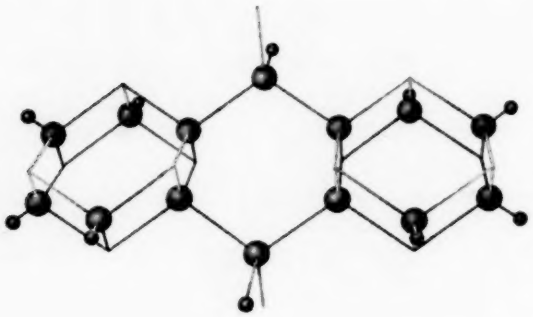


Bild 13.
Dihydroanthracen, von oben

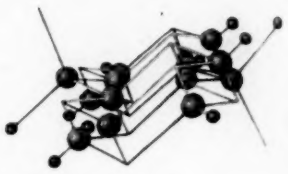


Bild 14.
Dihydroanthracen, seitlich

nisse des Benzols durch aliphatisch gebundene Substituenten soll hier nicht erörtert werden. Die 6 Atome des mittleren hydrierten Ringes liegen nahezu in einer Ebene, welche gegen die Ebene der Benzolringe geneigt ist.

Chinon

Den Bau des Chinons (Bild 15) kann man sich nach dem Vorbilde des Naphthalins veranschaulichen. Es sei im folgen-

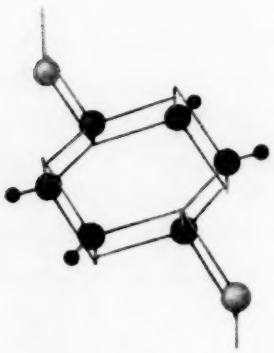


Bild 15. Chinon, räumlich

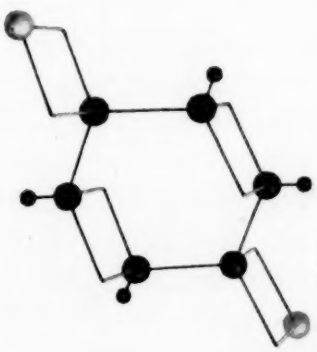


Bild 16. Chinon, geschrieben

den angenommen, daß auch die Valenzen des O und N energetisch gleich denen des C sind und auch tetraedrische

Richtung haben. Dann ergibt sich ein Chinonmodell, wenn zwei O-Atome an zwei p-C-Atome des Benzolringes mit indirekter Bindung angeordnet werden. Diese Chinonformel hat im Gegensatz zur üblichen Schreibweise (Bild 16) den Benzolcharakter in der Anordnung der C-Atome gewahrt und entspricht dem Befunde von Scheibe beim Absorptionsspektrum.[1]) Durch den Anbau der O-Atome ist die Bauform der indirekten Bindung erhalten geblieben, aber die Energieverhältnisse sind im Ring verschoben (Fig. 11), ähnlich wie beim Naphthalin.

Die C-Atome 1 und 4 binden drei Nachbarn mit 4 Valenzen, jeden mit $1^1/_3$ Valenz. Die übrigen C-Atome binden zwei Nachbarn mit 3 Valenzen, jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Daraus folgt, daß nach Ausgleich der Valenzbeträge in den Bindungen an jedem O-Atom $^2/_3$ Valenz, an vier C-Atomen je $^1/_6$ Valenz im Überschuß bleiben, welche die merkwürdige Additionsfähigkeit des Benzochinons kennzeichnen. Zwei $1^1/_2$ fache Bindungen sind echte Benzolbindungen geblieben, zwischen C-Atom 2—3 und 5—6.

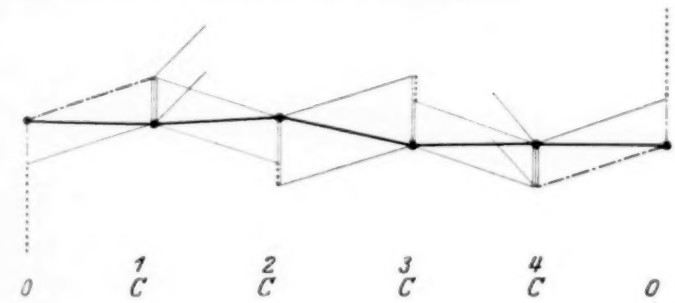


Fig. 11
Chinon

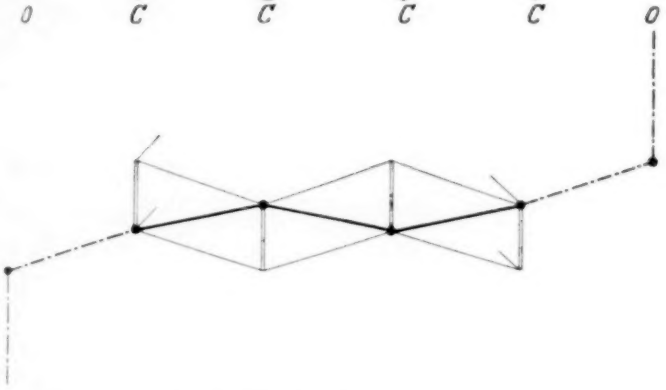


Fig. 12
Hydrochinon

[1]) Scheibe, Backenköhler u. Rosenberg, Ber. 59, 2627 (1926), bemerken: „Die Ähnlichkeit mit dem Benzolspektrum ist merkwürdig groß."

Der Übergang des Chinons in Hydrochinon (Bild 17, Fig. 12) besteht in der Verschiebung der O-Atome bis zur einfachen Bindung an die C-Atome. Dann sind die Energieverhältnisse

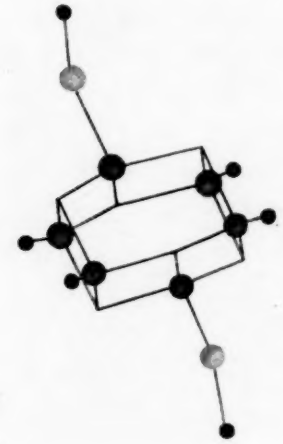


Bild 17. Hydrochinon

des echten Benzolkerns hergestellt und nur durch die einfach gebundenen OH-Gruppen beeinflußt. Die leichte Rückbildung des Chinons oder des chinoiden Typus besteht in der Rückkehr der O-Atome zur indirekten Bindung. Die „Äthylenstellung" sämtlicher Atome im Molekül ist offenbar ein Gleich-

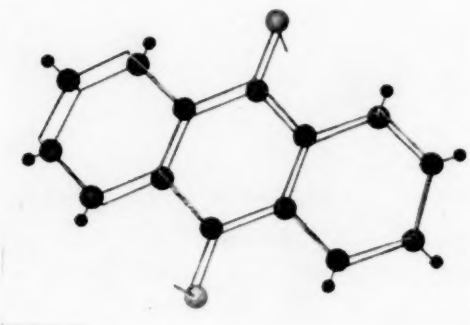


Bild 18. Anthrachinon

gewichtszustand, den die Natur anstrebt, z. B. wenn Leukoverbindungen in Farbstoffe von chinoidem Bau übergehen.

Im Anthrachinon (Bild 18) sind die beiden O-Atome mit indirekter Bindung an die Meso-C-Atome angebaut. Es be-

rechnet sich ein Überschuß von $^2/_3$ Valenz an jedem O-Atom. Im Anthrahydrochinon (Bild 19) dagegen sind die Valenzüberschüsse so ähnlich wie in der Anthracenformel anzunehmen.

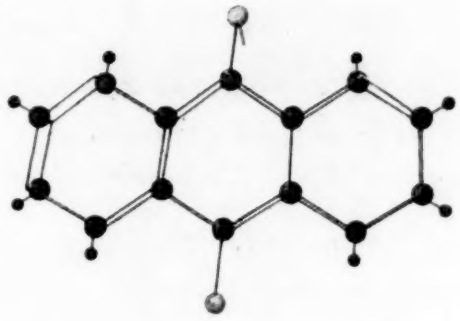


Bild 19. Anthrahydrochinon

Vom aromatischen Chinoncarbonyl unterscheidet sich in den Raumformeln deutlich das aliphatische Ketoncarbonyl. Ersteres wird leicht zur Hydrochinonform reduziert, letzteres schwerer zum Pinakon und weiter zum sekundären Alkohol.

Triphenylmethyl

Im Zusammenhang mit den Chinonen ermöglichen die Raumformeln auch eine chinoide Auffassung des Triphenylmethyls nach dem Vorbilde vom Bau des Naphthalinmodells. So wie dort ein inneres C-Atom mit 4 Valenzen drei Nachbarn bindet, ist es auch denkbar, daß das mittlere C-Atom des Triphenylmethyls mit seinen 4 Valenzen drei C-Nachbarn in den Phenylkernen bindet. Auf diese Weise würde das Triphenylmethyl nicht mehr das Beispiel für die Abweichung des Kohlenstoffs von seiner normalen Wertigkeit sein, sondern sich einreihen als normales Beispiel für die Bauform der aromatischen Körper.

Graphit

Die Bauform der kondensierten Ringe wird erweitert zu höher kondensierten Kernen. In der flachen Schicht wirken auch die 4 C-Valenzen beim Graphit, dem Typ der aromatischen Körper. Senkrecht zur Ringebene wirken außerhalb des Moleküls keine Hauptvalenzen. Daher spaltet der Graphit begreif-

licherweise leicht nach dieser Ringebene, während im Diamanten die C-Valenzen, wie im Gerüst des Hexahydrobenzols (Bild 1), auch senkrecht zur Ringebene wirken und die direkten Valenzbindungen nach drei Dimensionen eine große Festigkeit, die Härte des Diamanten, herbeiführen.

Deutung von Schlenks Isomerien[1])

1. Die von Schlenk bei Derivaten des 9,10-Dihydroanthracens aufgefundenen Isomerien sind, wenn man sie nach diesen Raumformeln deuten will, durch die Symmetrieverhältnisse bedingt (Bild 13 und 14). Die substituierbaren Valenzen an einem Meso-C-Atom sind zur Ebene der Benzolringe entweder schräg oder senkrecht gerichtet. Ein Substituent kann an einer schrägen oder an einer senkrechten Valenz stehen. Diese beiden Möglichkeiten entsprechen den beiden an Monosubstitutionsprodukten beobachteten Isomeriefällen.

Zwei Substituenten in 9 und 10 können entweder beide an den schrägen oder beide an den senkrechten Valenzen oder schließlich kann der eine an einer schrägen, der andere an einer senkrechten Valenz stehen. Auch hier stimmt die Zahl der möglichen mit der Zahl der beobachteten (drei) Isomeriefälle überein.

2. Zur Erklärung der beiden 9,10-Diphenylanthracene (Bild 20, 21) und der beiden 9,9′-Bianthryle (Bild 22, 23) legen die Raumformeln eine ähnliche Vermutung nahe, wie sie Schlenk ausgesprochen hat, nämlich verschiedenartige Neigung der Ringe gegeneinander. Man muß allerdings annehmen, daß die Phenyle in ihrer freien Drehbarkeit eingeschränkt sind und daß sie zwei Hauptgleichgewichtslagen bevorzugen. Entweder können die Ringebenen der beiden Phenyle zur Anthracenebene parallel oder sie können gegen sie geneigt sein. Ebenso können beim Bianthryl die beiden Anthracenebenen zueinander parallel oder geneigt sein. Vielleicht tragen die Valenzüberschüsse an den α-C-Atomen der Ringe dazu bei, die Ringe in diesen Stellungen festzuhalten.

Fassen wir das Ergebnis der Raumformeln zusammen:

Das bekannte Prinzip vom tetraedrischen C-Atom dient

[1]) Ann. Chem. **463**, 128 ff. (1928).

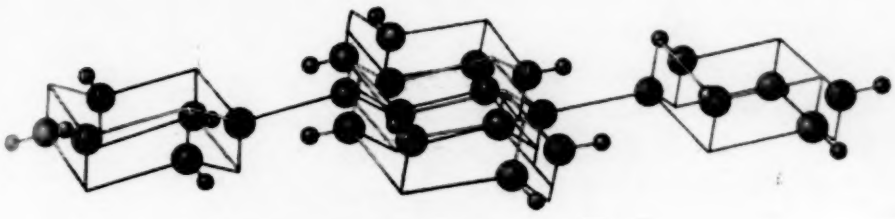


Bild 20. Diphenylanthracen, parallel

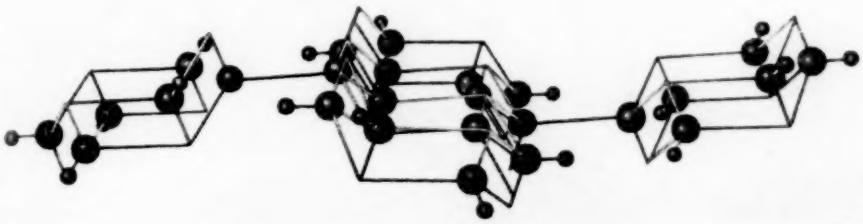


Bild 21. Diphenylanthracen, geneigt

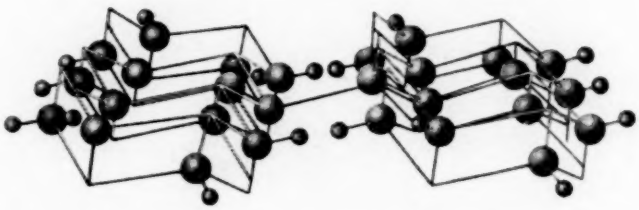


Bild 22. Bianthryl, parallel

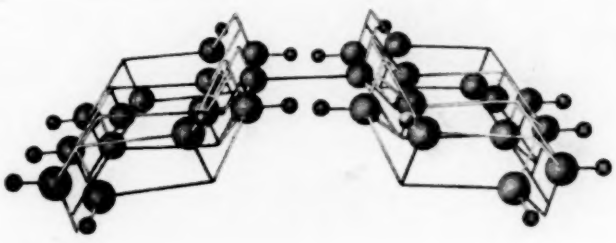


Bild 23. Bianthryl, geneigt

zur Deutung von Stereoisomerien und ist namentlich in der Theorie von van't Hoff und Le Bel die Grundlage zur Erklärung der optischen Aktivität organischer Körper geworden. Darüber hinaus kann nun, wie wir gesehen haben, das tetraedrische C-Atom Mittel zur Erklärung der aromatischen Bindung sein. Die neue Vorstellung vom Bau der aromatischen Körper erweist sich brauchbar, um Erscheinungen und auch Isomerien zu erklären, zu deren Deutung die bisherige Theorie nicht hinreicht. Man braucht kein neues Prinzip aufzustellen, sondern es genügt die folgerichtige Anwendung und Durchführung des bewährten Axioms vom tetraedrischen C-Atom.